MONATSHEFTE

FÜR

CHEMIE

UND VERWANDTE THEILE ANDERER WISSENSCHAFTEN.

GESAMMELTE ABHANDLUNGEN AUS DEN SITZUNGSBERICHTEN
DER KAISERLICHEN AKADEMIE DER WISSENSCHAFTEN.

V. BAND.

JAHRGANG 1884.

WIEN.
AUS DER KAISERLICH-KÖNIGLICHEN HOF- UND STAATSDRUCKEREI.

IN COMMISSION BEI KARL GEROLD'S SOHN,
BUCHHÄNDLER DER KAISERLICHEN AKADEMIE DER WISSENSCHAFTEN.
1885.

608.653-B.Neu-Per
5
1884

ÖSTERR. NATIONALBIBLIOTHEK
WIEN

Inhalts-Verzeichniss.

Seite

Auer, C. v. Welsbach, Über die Erden des Gadolinits von Ytterby. II. (Mit 2 Tafeln) 1

Kretschy, M., Untersuchungen über Kynurensäure. II. 16

Andreasch, R., Zur Kenntniss des Allylharnstoffs. I. 33

Wroblewski, S. v., Notiz über den Gebrauch des siedenden Sauerstoffs als Kältemittel, über die Temperatur, welche man dabei erhält und über die Erstarrung des Stickstoffs 47

Kachler, J. und **Spitzer, F. V.,** Über Jackson und Menke's Methode der Bereitung des Borneols aus Campher 50

Strohmer, F., Gehaltsbestimmung reiner wässeriger Glycerinlösungen mittelst ihrer Brechungsexponenten 55

Benedikt, R. und **Hazura, K.,** Über das Morin 63

Barth, L. und **Kretschy, M.,** Bemerkungen über das Picrotoxin . . 65

Herzig, J., Studien über Quercetin und seine Derivate. I. Abhandlung 72

Rosoll, A., Beiträge zur Histochemie der Pflanze 94

Zulkowsky, C., Über farbige Verbindungen des Phenols mit aromatischen Aldehyden 108

Fossek, W., Synthese zweiwerthiger Alkohole durch Einwirkung von alkoholischem Kali auf Gemenge von Aldehyden. (Vorläufige Mittheilung) 119

— Einwirkung von Phosphortrichlorid auf Aldehyde. (Vorläufige Mittheilung) 121

Olszewski, K., Bestimmung der Dichte und des Ausdehnungscoëfficienten des flüssigen Sauerstoffes 124

— Bestimmung der Erstarrungstemperatur einiger Gase und Flüssigkeiten 127

Latschenberger, J., Der Nachweis und die Bestimmung des Ammoniaks in thierischen Flüssigkeiten. (Mit 1 Holzschnitt) 129

Janovsky, J. V., Über directe Substitutionsproducte des Azobenzols und ein asymetrisches Triamidobenzol. (Mit 7 Holzschnitten) . 155

Benedikt, R. und **Hazura, K.,** Über das Morin. I. 165

Benedikt, R. und **Julius, P.,** Über Diresorcin und Diresorcinphtaleïn 177

Hazura, K. und **Julius, P.,** Über Resorcinäther 188

Seite

Julius, P., Über eine neue Reaction des Benzidins 193
Spiegler, E., Zur Kenntniss der Euxanthongruppe 195
— Zur Kenntniss des Diphenylacetoxims 203
Habermann, J. und **Hönig, M.**, Über die Einwirkung von Kupferoxydhydrat auf einige Zuckerarten. (II. Abhandlung) 208
Berger, F., Über die Darstellung des Phenylcyanamids 217
Zulkowsky, K., Die aromatischen Säuren als farbstoffbildende Substanzen. (Vorläufige Mittheilung) 221
Habermann, J., Über den Diäthylalizarinäther 228
Fiala, F., Über einige gemischte Äther des Hydrochinons 232
Wegscheider, R., Über Isobutylnaphtalin. (Vorläufige Mittheilung) . 236
Spiegler, E., Über einige hochmolekulare Acetoxime der Fettreihe . 241
Schudel, B., Über den Propylidendipropyläther 245
Natterer, K., Über die Anlagerung von Chlorwasserstoff an $\alpha\gamma$-Dichlorcrotonaldehyd 251
Herth, R., Untersuchungen über die Hemialbumose oder das Propepton 266
Habermann, J., Über Acetonhydrochinon 329
Zehenter, J., Über die Einwirkung von Phenol und Schwefelsäure auf Hippursäure. (I. Mittheilung) 332
Haitinger, L. und **Lieben, A.**, Untersuchungen über Chelidonsäure. (I. Abhandlung) 339
Lerch, J. U., Untersuchung über Chelidonsäure 367
Kachler, J. und **Spitzer, F. V.**, Über Camphoronsäure. (Vorläufige Mittheilung) 415
Fischer, O. W., Zur Kenntniss der Dichinolyle 417
— Über zwei organische Zinnverbindungen 426
Habermann, J., Über einige basische Salze 432
Berger, F., Über die Einwirkung von Acetamid auf Phenylcyanamid 451
Schubert, S., Über das Verhalten der Stärkekörner beim Erhitzen. I. Abhandlung 472
Spitz, G., Über einige gemischte Äther des Resorcins 488
Natterer, K., Zur Kenntniss des Dichloräthers 491
Auer, C. v. Welsbach, Über die seltenen Erden 508
Skraup, Zd. H. und **Fischer, O. W.**, Über das Methylphenanthrolin . 523
Skraup, Zd. H., Eine neue Bildungsweise des Phenanthrolins . . . 531
Benedikt, R. und **Julius, P.**, Über ein neues Resorcinblau 534
Zulkowsky, K. und **Lepéz, K.**, Zur Bestimmung der Halogene organischer Körper. (Mit 9 Holzschnitten.) 537
Lippmann, E., Über eine Methode zur Darstellung sauerstoffhältiger Verbindungen. I. Einwirkung von Benzoylhyperoxyd auf Amylen 559
Natterer, Konrad, Über die Einwirkung von Zinkäthyl auf $\alpha\gamma$-Dichlorcrotonaldehyd 567
Barth, L. und **Schreder, J.**, Über die aus Hydrochinon in der Natronschmelze entstehenden Körper 589

Inhalts-Verzeichniss.

Seite

Auer, C. v. Welsbach, Über die Erden des Gadolinits von Ytterby. II. (Mit 2 Tafeln) 1

Kretschy, M., Untersuchungen über Kynurensäure. II. 16

Andreasch, R., Zur Kenntniss des Allylharnstoffs. I. 33

Wroblewski, S. v., Notiz über den Gebrauch des siedenden Sauerstoffs als Kältemittel, über die Temperatur, welche man dabei erhält und über die Erstarrung des Stickstoffs 47

Kachler, J. und **Spitzer, F. V.,** Über Jackson und Menke's Methode der Bereitung des Borneols aus Campher 50

Strohmer, F., Gehaltsbestimmung reiner wässeriger Glycerinlösungen mittelst ihrer Brechungsexponenten 55

Benedikt, R. und **Hazura, K.,** Über das Morin 63

Barth, L. und **Kretschy, M.,** Bemerkungen über das Picrotoxin . . 65

Herzig, J., Studien über Quercetin und seine Derivate. I. Abhandlung 72

Rosoll, A., Beiträge zur Histochemie der Pflanze 94

Zulkowsky, C., Über farbige Verbindungen des Phenols mit aromatischen Aldehyden 108

Fossek, W., Synthese zweiwerthiger Alkohole durch Einwirkung von alkoholischem Kali auf Gemenge von Aldehyden. (Vorläufige Mittheilung) 119

— Einwirkung von Phosphortrichlorid auf Aldehyde. (Vorläufige Mittheilung) 121

Olszewski, K., Bestimmung der Dichte und des Ausdehnungscoëfficienten des flüssigen Sauerstoffes 124

— Bestimmung der Erstarrungstemperatur einiger Gase und Flüssigkeiten 127

Latschenberger, J., Der Nachweis und die Bestimmung des Ammoniaks in thierischen Flüssigkeiten. (Mit 1 Holzschnitt) 129

Janovsky, J. V., Über directe Substitutionsproducte des Azobenzols und ein asymetrisches Triamidobenzol. (Mit 7 Holzschnitten) . 155

Benedikt, R. und **Hazura, K.,** Über das Morin. I. 165

Benedikt, R. und **Julius, P.,** Über Diresorcin und Diresorcinphtaleïn 177

Hazura, K. und **Julius, P.,** Über Resorcinäther 188

Seite

Julius, P., Über eine neue Reaction des Benzidins 193
Spiegler, E., Zur Kenntniss der Euxanthongruppe 195
— Zur Kenntniss des Diphenylacetoxims 203
Habermann, J. und **Hönig, M.**, Über die Einwirkung von Kupferoxydhydrat auf einige Zuckerarten. (II. Abhandlung) 208
Berger, F., Über die Darstellung des Phenylcyanamids 217
Zulkowsky, K., Die aromatischen Säuren als farbstoffbildende Substanzen. (Vorläufige Mittheilung) 221
Habermann, J., Über den Diäthylalizarinäther 228
Fiala, F., Über einige gemischte Äther des Hydrochinons 232
Wegscheider, R., Über Isobutylnaphtalin. (Vorläufige Mittheilung) . 236
Spiegler, E., Über einige hochmolekulare Acetoxime der Fettreihe . 241
Schudel, B., Über den Propylidendipropyläther 245
Natterer, K., Über die Anlagerung von Chlorwasserstoff an $\alpha\gamma$-Dichlorcrotonaldehyd 251
Herth, R., Untersuchungen über die Hemialbumose oder das Propepton 266
Habermann, J., Über Acetonhydrochinon 329
Zehenter, J., Über die Einwirkung von Phenol und Schwefelsäure auf Hippursäure. (I. Mittheilung) 332
Haitinger, L. und **Lieben, A.**, Untersuchungen über Chelidonsäure. (I. Abhandlung) 339
Lerch, J. U., Untersuchung über Chelidonsäure 367
Kachler, J. und **Spitzer, F. V.**, Über Camphoronsäure. (Vorläufige Mittheilung) 415
Fischer, O. W., Zur Kenntniss der Dichinolyle 417
— Über zwei organische Zinnverbindungen 426
Habermann, J., Über einige basische Salze 432
Berger, F., Über die Einwirkung von Acetamid auf Phenylcyanamid 451
Schubert, S., Über das Verhalten der Stärkekörner beim Erhitzen. I. Abhandlung 472
Spitz, G., Über einige gemischte Äther des Resorcins 488
Natterer, K., Zur Kenntniss des Dichloräthers 491
Auer, C. v. Welsbach, Über die seltenen Erden 508
Skraup, Zd. H. und **Fischer, O. W.**, Über das Methylphenanthrolin . 523
Skraup, Zd. H., Eine neue Bildungsweise des Phenanthrolins . . . 531
Benedikt, R. und **Julius, P.**, Über ein neues Resorcinblau 534
Zulkowsky, K. und **Lepéz, K.**, Zur Bestimmung der Halogene organischer Körper. (Mit 9 Holzschnitten.) 537
Lippmann, E., Über eine Methode zur Darstellung sauerstoffhältiger Verbindungen. I. Einwirkung von Benzoylhyperoxyd auf Amylen 559
Natterer, Konrad, Über die Einwirkung von Zinkäthyl auf $\alpha\gamma$-Dichlorcrotonaldehyd 567
Barth, L. und **Schreder, J.**, Über die aus Hydrochinon in der Natronschmelze entstehenden Körper 589

Sach-Register.

A.

Acetal: s. Monochloracetal.

Acetaldehyd: Einwirkg. v. Phosphortrichlorid auf denselben, Wilhelm Fossek. 123.

Acetamid: Über die Einwirkung desselben auf Phenylcyanamid (s. auch Phenylcyanamid), Franz Berger. 451—471.

Acetanilid: Bildg. b. d. Einwirkg. v. Acetamid auf Phenylcyanamid, Franz Berger. 455—457.

Aceton: Bildg. b. d. Zersetzung der Chelidonsäure durch Basen in der Hitze (neben Oxalsäure), wahrscheinlich auch b. d. Zersetzung xanthochelidonsauren Bleis beim Aufbewahren, spurenweise auch bei der Reduction mit Zink u. Essigsäure, L. Haitinger u. Ad. Lieben. 345—346, 349, 353.

— Bildg. b. d. Zersetzung von Chelidonsäure durch überschüssiges Kali od. Baryt- od. Kalkwasser, Jos. Ud. Lerch. 373—375.

— S. Pentabromaceton.

Acetonhydrochinon: Über dasselbe Darst. durch Auflösen v. Hydrochinon in Aceton und Krystallisirenlassen. Verliert das Aceton beim Liegen an der Luft od. über Schwefelsäure vollständig. Eig. Zus. Rückschluss auf die Constitution des Chinons, J. Habermann. 329—331.

Acetoxime: Über einige hochmoleculare der Fettreihe. Nachweis, dass die Grösse der Kohlenwasserstoffkette auf die Reactionsfähigkeit des Ketonsauerstoffs keinen Einfluss hat. 1. Methylnonylacetoxim, aus Methylnonylketon u, Hydroxylamin. Darst. Eig. Zus. 2. Myristoxim aus Myriston u. Hydroxylamin. Darst. Eig. Zus. 3. Stearoxim aus Stearon u. Hydroxylamin. Darst. Eig. Zus. Eduard Spiegler. 241—243.

Acetyldiresorcin: Darst. Eig. Zus. Rudolf Benedikt u. Paul Julius. 178.

Acetyldiresorcinphtaleïn: Darst. Eig (s. auch Diresorcinphtaleïn lösliches), Rudolf Benedikt u. Paul Julius. 186.

Äthyläther: Erstarrungstemperatur desselben, K. Olszewski. 128.

Äthylchlorid: Bild. beim Erhitzen des Dichloräthers für sich im geschlossenen Rohre bei 180°. Nachweis, dass es nicht als Dissociationsproduct des Dichloräthers auftritt u. sich mit Monochloraldehyd unter keinen Umständen zu Dichloräther vereinigt, Konrad Natterer. 491—492.

Aldehyd: s. Monochloraldehyd.

Aldehyde: Einwirkung von Phosphortrichlorid auf dieselben. Nachweis, dass dieses Reagens in ganz gleichartiger Weise auf Propion-Isobutyr-Isovaler- u. Benzaldehyd einwirkt. Es bildet sich unter Erwärmen ein dickes Öl, das auf Wasserzusatz ausser Nebenproducten phosphorhaltige organische Säuren abscheidet, die krystallinisch sind, sich leicht reinigen lassen und Salze geben, Wilhelm Fossek. 121—123.

Aldehyde, aromatische: Über farbige Verbindungen des Phenols mit demselben (s. auch Phenol), Carl Zulkowsky. 108—118.

Alizarinäther: S. Diäthylalizarinäther.

Alkohol: Bildg. b. d. Einwirkg. von Barytwasser auf Dichloräther u. b. d. Einwirkg. v. wässrigem Ammoniak auf denselben Körper, Konrad Natterer. 500—501, 506.

— $C_6H_{10}Cl_2O$: Darst. aus $\alpha\gamma$-Dichlorcrotonaldehyd u. Zinkäthyl in ätherischer Lösung. Eig. Zus. Nachweis, dass er ein gesättigter Alkohol ist, da er weder HCl noch Brom addirt, das entsprechende Acetat u. Chlorid liefert. Daraus ist zu schliessen, dass sich Äthylen, an den gechlorten ungesättigten Aldehyd in der Weise angelegt hat, dass ein Tetramethylenring gebildet wurde, der $-CH_2Cl$ u. $-CH_2.OH$ als Seitenketten enthält, so dass ein Chloratom einen Wasserstoff des Ringes substituirt. Acetat, Darst. Eig. Zus. Verhalten gegen siedendes Barytwasser, Abspaltung v. Essigsäure, während aus dem regenerirten Alkohol dabei eine chlorfreie, kaum flüchtige Säure entsteht, die nicht näher untersucht wurde. Einwirkg. von essigsaurem Silber auf das Acetat. Nachweis, dass dabei nur ein Chloratom gegen $C_2H_3O_2$ ausgetauscht wird. Eig. dieses Diacetats eines gechlorten Glycols. Reduction des Alkohols $C_6H_{10}Cl_2O$ mittelst Eisenfeile u. Essigsäure, Bildg. von geringen Mengen von (wahrscheinl.) Äthyl-Butyl- u. Crotonylalkohol, hauptsächlich aber eines einfach gechlorten Alkohols $C_6H_{11}ClO$, der auch gesättigt ist, daher die Tetramethylengruppe enthält. Einwirkg. v. PCl_5 auf $C_6H_{10}Cl_2O$, Bildg. des Chlorids $C_6H_9Cl_3$, einer ebenfalls gesättigten Verbindg. Bromsubstitutionsproduct des Alkohols, Eig. Oxydation desselben keine klaren Resultate liefernd. Einwirkg. v. HJ, Verhalten gegen Basen. Alle Reactionen sprechen dafür, dass dieser Alkohol den Tetramethylenring enthält u. dass das in diesem Ringe substituirte Chloratom nur ausnahmsweise Reactionen eingeht (wie etwa im Benzolringe substituirte Chloratome), während das in der Seitenkette befindliche Chlor leicht reagirt, Konrad Natterer. 570 bis 588.

— $C_6H_{11}ClO$: Bildg. b. der Einwirkg. von Eisenfeile u. Essigsäure auf den Alkohol $C_6H_{10}Cl_2O$. Reinigung, Eig. Zus. Nachweis, dass derselbe ein gesättigter ist, also den Tetramethylenring enthält. Unangreifbarkeit durch Baryt u. Natriumamalgam, während Brom ein Substitutionsproduct erzeugt, Konrad Natterer. 579—582.

Alkoholat des Monochloraldehyds: Darst. Formeln, Überführung in Dichloräther durch Behandeln mit HCl, Konrad Natterer. 494—497.

Sach-Register.

A.

Acetal: s. Monochloracetal.

Acetaldehyd: Einwirkg. v. Phosphortrichlorid auf denselben, Wilhelm Fossek. 123.

Acetamid: Über die Einwirkung desselben auf Phenylcyanamid (s. auch Phenylcyanamid), Franz Berger. 451—471.

Acetanilid: Bildg. b. d. Einwirkg. v. Acetamid auf Phenylcyanamid, Franz Berger. 455—457.

Aceton: Bildg. b. d. Zersetzung der Chelidonsäure durch Basen in der Hitze (neben Oxalsäure), wahrscheinlich auch b. d. Zersetzung xanthochelidonsauren Bleis beim Aufbewahren, spurenweise auch bei der Reduction mit Zink u. Essigsäure, L. Haitinger u. Ad. Lieben. 345—346, 349, 353.

— Bildg. b. d. Zersetzung von Chelidonsäure durch überschüssiges Kali od. Baryt- od. Kalkwasser, Jos. Ud. Lerch. 373—375.

— S. Pentabromaceton.

Acetonhydrochinon: Über dasselbe Darst. durch Auflösen v. Hydrochinon in Aceton und Krystallisirenlassen. Verliert das Aceton beim Liegen an der Luft od. über Schwefelsäure vollständig. Eig. Zus. Rückschluss auf die Constitution des Chinons, J. Habermann. 329—331.

Acetoxime: Über einige hochmoleculare der Fettreihe. Nachweis, dass die Grösse der Kohlenwasserstoffkette auf die Reactionsfähigkeit des Ketonsauerstoffs keinen Einfluss hat. 1. Methylnonylacetoxim, aus Methylnonylketon u, Hydroxylamin. Darst. Eig. Zus. 2. Myristoxim aus Myriston u. Hydroxylamin. Darst. Eig. Zus. 3. Stearoxim aus Stearon u. Hydroxylamin. Darst. Eig. Zus. Eduard Spiegler. 241—243.

Acetyldiresorcin: Darst. Eig. Zus. Rudolf Benedikt u. Paul Julius. 178.

Acetyldiresorcinphtaleïn: Darst. Eig (s. auch Diresorcinphtaleïn lösliches), Rudolf Benedikt u. Paul Julius. 186.

Äthyläther: Erstarrungstemperatur desselben, K. Olszewski. 128.

Äthylchlorid: Bild. beim Erhitzen des Dichloräthers für sich im geschlossenen Rohre bei 180°. Nachweis, dass es nicht als Dissociationsproduct des Dichloräthers auftritt u. sich mit Monochloraldehyd unter keinen Umständen zu Dichloräther vereinigt, Konrad Natterer. 491—492.

Aldehyd: s. Monochloraldehyd.

Aldehyde: Einwirkung von Phosphortrichlorid auf dieselben. Nachweis, dass dieses Reagens in ganz gleichartiger Weise auf Propion-Isobutyr-Isovaler- u. Benzaldehyd einwirkt. Es bildet sich unter Erwärmen ein dickes Öl, das auf Wasserzusatz ausser Nebenproducten phosphorhaltige organische Säuren abscheidet, die krystallinisch sind, sich leicht reinigen lassen und Salze geben, Wilhelm Fossek. 121—123.

Aldehyde, aromatische: Über farbige Verbindungen des Phenols mit demselben (s. auch Phenol), Carl Zulkowsky. 108—118.

Alizarinäther: S. Diäthylalizarinäther.

Alkohol: Bildg. b. d. Einwirkg. von Barytwasser auf Dichloräther u. b. d. Einwirkg. v. wässrigem Ammoniak auf denselben Körper, Konrad Natterer. 500—501, 506.

— $C_6H_{10}Cl_2O$: Darst. aus $\alpha\gamma$-Dichlorcrotonaldehyd u. Zinkäthyl in ätherischer Lösung. Eig. Zus. Nachweis, dass er ein gesättigter Alkohol ist, da er weder HCl noch Brom addirt, das entsprechende Acetat u. Chlorid liefert. Daraus ist zu schliessen, dass sich Äthylen, an den gechlorten ungesättigten Aldehyd in der Weise angelegt hat, dass ein Tetramethylenring gebildet wurde, der $-CH_2Cl$ u. $-CH_2.OH$ als Seitenketten enthält, so dass ein Chloratom einen Wasserstoff des Ringes substituirt. Acetat, Darst. Eig. Zus. Verhalten gegen siedendes Barytwasser, Abspaltung v. Essigsäure, während aus dem regenerirten Alkohol dabei eine chlorfreie, kaum flüchtige Säure entsteht, die nicht näher untersucht wurde. Einwirkg. von essigsaurem Silber auf das Acetat. Nachweis, dass dabei nur ein Chloratom gegen $C_2H_3O_2$ ausgetauscht wird. Eig. dieses Diacetats eines gechlorten Glycols. Reduction des Alkohols $C_6H_{10}Cl_2O$ mittelst Eisenfeile u. Essigsäure, Bildg. von geringen Mengen von (wahrscheinl.) Äthyl-Butyl- u. Crotonylalkohol, hauptsächlich aber eines einfach gechlorten Alkohols $C_6H_{11}ClO$, der auch gesättigt ist, daher die Tetramethylengruppe enthält. Einwirkg. v. PCl_5 auf $C_6H_{10}Cl_2O$, Bildg. des Chlorids $C_6H_9Cl_3$, einer ebenfalls gesättigten Verbindg. Bromsubstitutionsproduct des Alkohols, Eig. Oxydation desselben keine klaren Resultate liefernd. Einwirkg. v. HJ, Verhalten gegen Basen. Alle Reactionen sprechen dafür, dass dieser Alkohol den Tetramethylenring enthält u. dass das in diesem Ringe substituirte Chloratom nur ausnahmsweise Reactionen eingeht (wie etwa im Benzolringe substituirte Chloratome), während das in der Seitenkette befindliche Chlor leicht reagirt, Konrad Natterer. 570 bis 588.

— $C_6H_{11}ClO$: Bildg. b. der Einwirkg. von Eisenfeile u. Essigsäure auf den Alkohol $C_6H_{10}Cl_2O$. Reinigung, Eig. Zus. Nachweis, dass derselbe ein gesättigter ist, also den Tetramethylenring enthält. Unangreifbarkeit durch Baryt u. Natriumamalgam, während Brom ein Substitutionsproduct erzeugt, Konrad Natterer. 579—582.

Alkoholat des Monochloraldehyds: Darst. Formeln, Überführung in Dichloräther durch Behandeln mit HCl, Konrad Natterer. 494—497.

Alkohole zweiwerthige: Synthese derselben durch Einwirkung von alkoholischem Kali auf Gemenge von Aldehyden. (Vorläufige Mittheilung.) Methyl-Isopropyl-Äthylenglycol aus Acet- u. Isobutyraldehyd. Darst. Eig. Isobutyl-Isopropyl-Äthylenglycol aus Isovaler- u. Isobutyraldehyd. Darst. Eig. Phenyl-Isopropyl-Äthylenglycol aus Benzaldehyd u. Isobutyraldehyd. Darst. Eig. Wilhelm Fossek. 119—120.

Allylaminsulfat: Darst. Eig. Zus., Rudolf Andreasch. 34—35.

— Chloroplatinat, Darst. Eig. Zus., Rudolf Andreasch. 35—36.

Allylharnstoff: Zur Kenntniss desselben (I. Abhandlung). Zweck der Arbeit, Allylaminsulfat. Darst. Eig. Zus., Allylamin-Chloroplatinat, Darst. Eig. Zus. Gewinnung des Allylharnstoffs b. Eindampfen gemischter Lösungen v. Allylaminsulfat u. Kaliumpseudocyanat. Eig. Allylharnstoffnitrat. Darst. Eig. Zus. Überführung v. Thiosinamin in Allylharnstoff durch Erwärmen mit Silbernitrat. Einwirkg. v. Brom auf Allylharnstoff, Bild. v. Dibrompropylharnstoff. Eig. Zus. Umsetzung des Dibrompropylharnstoffs beim Erwärmen mit Wasser, Bild. einer isomeren Verbindg., wahrscheinl. Brompropylenharnstoffbromhydrat, Eig. Zus. Überführung des Bromhydrats durch Digestion mit Chlorsilber in das Chlorhydrat. Eig. Zus. Platindoppelsalz. Eig. Zus. Brompropylenharnstoff aus d. Bromhydrat durch Silberoxyd od. Ätzkali abgeschieden, Eig. Zus. Erfolglosigkeit der bisherigen Versuche, demselben das gebundene Brom zu entziehen, Rudolf Andreasch. 33—46.

Ameisensäure: Product d. Einwirkg. v. Kupferoxydhydrat auf Galactose, Milchzucker, Maltose, Sorbin, J. Habermann u. M. Hönig. 210, 212—213.

***o*-Amidobenzoësäure:** Bildg. b. d. Zersetzung von Kynursäure mittelst Wasser u. Salzsäure, Überführung in Salicylsäure, M. Kretschy. 27—29.

Ammoniak: Der Nachweis u. die Bestimmung desselben in thierischen Flüssigkeiten. Einleitung, Historisches. Kritik der Methoden. Colorimetrische Methode mit Hilfe von Nesslers Reagens. Cautelen. Beleganalysen. Schlussfolgerungen, J. Latschenberger. 129—154.

Ammoniumcarbonat: Neutrales neben etwas saurem, Bild. b. d. Einwirkg. v. Acetamid auf Phenylcyanamid, Franz Berger. 454—455.

Amylalkohol: (Siedep. 131°6). Erstarrungstemperatur desselben. K. Olszewski. 128.

Amylen: Einwirkg. von Benzoylhyperoxyd auf dasselbe. Einleitung. Allgemeines. Darst. des Benzoylhyperoxyds. Dieses wirkt erst bei 100° im geschlossenen Rohre auf Amylen. Bildg. v. Benzoësäure, wenig Benzoësäure-Anhydrid u. Benzoësäureäthern, welche verseift neben nicht zu charakterisirendem, hochsiedendem Öl, farbloses bei 198° bis 203° siedendes Diamylenoxyd lieferten. Eig. Zus. Vergleich mit anderen bekannten Diamylenoxyden, E. Lippmann. 559—566.

Arsenwasserstoff: Erstarrungstemperatur desselben. K. Olszewski. 128.

Auron: Bildg. b. d. Einwirkung von Salicyl- od. Paraoxybenzaldehyd auf Phenol bei Gegenwart v. Essigsäure u. Schwefelsäure (neben anderen nicht rein dargestellten Körpern). Darst. Eig. Zus. Theoretisches, Carl Zulkowsky. 113—117.

Azobenzol: Über directe Substitutionsproducte desselben u. ein assymetrisches Triamidobenzol. Einleitung. Isomerieverhältnisse der Mono- u. Dinitroazobenzolsulfosäuren. Einschränkung für den vorliegenden Fall, indem von der Parasulfo-, resp. v. der Parasulfo-paranitrosäure ausgegangen wird. Dinitroazobenzolparasulfosäure. Darst. Eig. Zus. Salze. Kalium, Natrium, Baryum. Abbau derselben mittelst Zinn u. Salzsäure. Bildg. v. Sulfanilsäure u. v. assymetrischem Triamidobenzol. Eig. Zus. desselben. Chlorhydrat. Schlüsse für die Constitutionsformeln der Dinitroparasulfosäure. Monobromparasulfosäure des Azobenzols. Darst. Eig. Zus. Salze, Kalium, Natrium, Baryum, Calcium, Zink, Blei. Beim Abbau mit Zinn u. Salzsäure liefert sie Sulfanilsäure u. Parabromamidobenzol, damit ist die nähere Formel derselben gegeben, J. V. Janovsky. 155—164.

Azobenzolmonobromparasulfosäure: Bildg. beim Behandeln der Azobenzolparasulfosäure mit einem Mol. Brom unter Wasser. Eig. Zus. Salze, Kalium, Natrium, Baryum, Calcium, Zink, Blei. Beim Abbau mittelst Zinn- u. Salzsäure entsteht Sulfanilsäure u. Parabromamidobenzol, daraus Constitution, J. V. Janovsky. 162—164.

Azoresorcin: s. Diazoresorcin v. Weselsky.

B.

Base: $C_{39}H_{37}N_{11}$ aus der Reaction von Acetamid auf Phenylcyanamid (s. letzteres).

— $C_{15}H_{16}N_6$ aus der Reaction von Acetamid auf Phenylcyanamid (s. letzteres).

Benzaldehyd: Einwirkg. von Phosphortrichlorid auf denselben. Bildg. einer phosphorhältigen neuen Säure. Eig. Wilhelm Fossek. 121, 123.

Benzidin: Über eine neue Reaction desselben. Beim Vermischen von heiss gesättigter wässriger Benzidinlösung mit Kaliumbichromat wird ein tiefblauer krystallinischer Niederschlag erhalten, der ein Chromat des Benzidins darstellt. Zus. Reaction sehr empfindlich, noch in Verdünnung 1 : 50000 deutlich, namentlich beim Erwärmen. Das dem Benzidin isomere Diphenylin zeigt dieselbe empfindliche Reaction, Paul Julius. 193—194.

Benzoësäure: Bildg. in geringer Menge beim Durchleiten von Chinolin durch glühende Röhren (neben basischen, nicht genau charakterisirbaren Verbindungen), Otto W. Fischer 423—424.

— Bildg. b. d. Einwirkg. Benzoylhyperoxyd auf Amylen, E. Lippmann. 562—563.

Sach-Register.

A.

Acetal: s. Monochloracetal.

Acetaldehyd: Einwirkg. v. Phosphortrichlorid auf denselben, Wilhelm Fossek. 123.

Acetamid: Über die Einwirkung desselben auf Phenylcyanamid (s. auch Phenylcyanamid), Franz Berger. 451—471.

Acetanilid: Bildg. b. d. Einwirkg. v. Acetamid auf Phenylcyanamid, Franz Berger. 455—457.

Aceton: Bildg. b. d. Zersetzung der Chelidonsäure durch Basen in der Hitze (neben Oxalsäure), wahrscheinlich auch b. d. Zersetzung xanthochelidonsauren Bleis beim Aufbewahren, spurenweise auch bei der Reduction mit Zink u. Essigsäure, L. Haitinger u. Ad. Lieben. 345—346, 349, 353.

— Bildg. b. d. Zersetzung von Chelidonsäure durch überschüssiges Kali od. Baryt- od. Kalkwasser, Jos. Ud. Lerch. 373—375.

— S. Pentabromaceton.

Acetonhydrochinon: Über dasselbe Darst. durch Auflösen v. Hydrochinon in Aceton und Krystallisirenlassen. Verliert das Aceton beim Liegen an der Luft od. über Schwefelsäure vollständig. Eig. Zus. Rückschluss auf die Constitution des Chinons, J. Habermann. 329—331.

Acetoxime: Über einige hochmoleculare der Fettreihe. Nachweis, dass die Grösse der Kohlenwasserstoffkette auf die Reactionsfähigkeit des Ketonsauerstoffs keinen Einfluss hat. 1. Methylnonylacetoxim, aus Methylnonylketon u, Hydroxylamin. Darst. Eig. Zus. 2. Myristoxim aus Myriston u. Hydroxylamin. Darst. Eig. Zus. 3. Stearoxim aus Stearon u. Hydroxylamin. Darst. Eig. Zus. Eduard Spiegler. 241—243.

Acetyldiresorcin: Darst. Eig. Zus. Rudolf Benedikt u. Paul Julius. 178.

Acetyldiresorcinphtaleïn: Darst. Eig (s. auch Diresorcinphtaleïn lösliches), Rudolf Benedikt u. Paul Julius. 186.

Äthyläther: Erstarrungstemperatur desselben, K. Olszewski. 128.

Äthylchlorid: Bild. beim Erhitzen des Dichloräthers für sich im geschlossenen Rohre bei 180°. Nachweis, dass es nicht als Dissociationsproduct des Dichloräthers auftritt u. sich mit Monochloraldehyd unter keinen Umständen zu Dichloräther vereinigt, Konrad Natterer. 491—492.

Aldehyd: s. Monochloraldehyd.

Aldehyde: Einwirkung von Phosphortrichlorid auf dieselben. Nachweis, dass dieses Reagens in ganz gleichartiger Weise auf Propion-Isobutyr-Isovaler- u. Benzaldehyd einwirkt. Es bildet sich unter Erwärmen ein dickes Öl, das auf Wasserzusatz ausser Nebenproducten phosphorhaltige organische Säuren abscheidet, die krystallinisch sind, sich leicht reinigen lassen und Salze geben, Wilhelm Fossek. 121—123.

Aldehyde, aromatische: Über farbige Verbindungen des Phenols mit demselben (s. auch Phenol), Carl Zulkowsky. 108—118.

Alizarinäther: S. Diäthylalizarinäther.

Alkohol: Bildg. b. d. Einwirkg. von Barytwasser auf Dichloräther u. b. d. Einwirkg. v. wässrigem Ammoniak auf denselben Körper, Konrad Natterer. 500—501, 506.

— $C_6H_{10}Cl_2O$: Darst. aus $\alpha\gamma$-Dichlorcrotonaldehyd u. Zinkäthyl in ätherischer Lösung. Eig. Zus. Nachweis, dass er ein gesättigter Alkohol ist, da er weder HCl noch Brom addirt, das entsprechende Acetat u. Chlorid liefert. Daraus ist zu schliessen, dass sich Äthylen, an den gechlorten ungesättigten Aldehyd in der Weise angelegt hat, dass ein Tetramethylenring gebildet wurde, der $-CH_2Cl$ u. $-CH_2.OH$ als Seitenketten enthält, so dass ein Chloratom einen Wasserstoff des Ringes substituirt. Acetat, Darst. Eig. Zus. Verhalten gegen siedendes Barytwasser, Abspaltung v. Essigsäure, während aus dem regenerirten Alkohol dabei eine chlorfreie, kaum flüchtige Säure entsteht, die nicht näher untersucht wurde. Einwirkg. von essigsaurem Silber auf das Acetat. Nachweis, dass dabei nur ein Chloratom gegen $C_2H_3O_2$ ausgetauscht wird. Eig. dieses Diacetats eines gechlorten Glycols. Reduction des Alkohols $C_6H_{10}Cl_2O$ mittelst Eisenfeile u. Essigsäure, Bildg. von geringen Mengen von (wahrscheinl.) Äthyl-Butyl- u. Crotonylalkohol, hauptsächlich aber eines einfach gechlorten Alkohols $C_6H_{11}ClO$, der auch gesättigt ist, daher die Tetramethylengruppe enthält. Einwirkg. v. PCl_5 auf $C_6H_{10}Cl_2O$, Bildg. des Chlorids $C_6H_9Cl_3$, einer ebenfalls gesättigten Verbindg. Bromsubstitutionsproduct des Alkohols, Eig. Oxydation desselben keine klaren Resultate liefernd. Einwirkg. v. HJ, Verhalten gegen Basen. Alle Reactionen sprechen dafür, dass dieser Alkohol den Tetramethylenring enthält u. dass das in diesem Ringe substituirte Chloratom nur ausnahmsweise Reactionen eingeht (wie etwa im Benzolringe substituirte Chloratome), während das in der Seitenkette befindliche Chlor leicht reagirt, Konrad Natterer. 570 bis 588.

— $C_6H_{11}ClO$: Bildg. b. der Einwirkg. von Eisenfeile u. Essigsäure auf den Alkohol $C_6H_{10}Cl_2O$. Reinigung, Eig. Zus. Nachweis, dass derselbe ein gesättigter ist, also den Tetramethylenring enthält. Unangreifbarkeit durch Baryt u. Natriumamalgam, während Brom ein Substitutionsproduct erzeugt, Konrad Natterer. 579—582.

Alkoholat des Monochloraldehyds: Darst. Formeln, Überführung in Dichloräther durch Behandeln mit HCl, Konrad Natterer. 494—497.

Alkohole zweiwerthige: Synthese derselben durch Einwirkung von alkoholischem Kali auf Gemenge von Aldehyden. (Vorläufige Mittheilung.) Methyl-Isopropyl-Äthylenglycol aus Acet- u. Isobutyraldehyd. Darst. Eig. Isobutyl-Isopropyl-Äthylenglycol aus Isovaler- u. Isobutyraldehyd. Darst. Eig. Phenyl-Isopropyl-Äthylenglycol aus Benzaldehyd u. Isobutyraldehyd. Darst. Eig. Wilhelm Fossek. 119—120.

Allylaminsulfat: Darst. Eig. Zus., Rudolf Andreasch. 34—35.

— Chloroplatinat, Darst. Eig. Zus., Rudolf Andreasch. 35—36.

Allylharnstoff: Zur Kenntniss desselben (I. Abhandlung). Zweck der Arbeit, Allylaminsulfat. Darst. Eig. Zus., Allylamin-Chloroplatinat, Darst. Eig. Zus. Gewinnung des Allylharnstoffs b. Eindampfen gemischter Lösungen v. Allylaminsulfat u. Kaliumpseudocyanat. Eig. Allylharnstoffnitrat. Darst. Eig. Zus. Überführung v. Thiosinamin in Allylharnstoff durch Erwärmen mit Silbernitrat. Einwirkg. v. Brom auf Allylharnstoff, Bild. v. Dibrompropylharnstoff. Eig. Zus. Umsetzung des Dibrompropylharnstoffs beim Erwärmen mit Wasser, Bild. einer isomeren Verbindg., wahrscheinl. Brompropylenharnstoffbromhydrat, Eig. Zus. Überführung des Bromhydrats durch Digestion mit Chlorsilber in das Chlorhydrat. Eig. Zus. Platindoppelsalz. Eig. Zus. Brompropylenharnstoff aus d. Bromhydrat durch Silberoxyd od. Ätzkali abgeschieden, Eig. Zus. Erfolglosigkeit der bisherigen Versuche, demselben das gebundene Brom zu entziehen, Rudolf Andreasch. 33—46.

Ameisensäure: Product d. Einwirkg. v. Kupferoxydhydrat auf Galactose, Milchzucker, Maltose, Sorbin, J. Habermann u. M. Hönig. 210, 212—213.

***o*-Amidobenzoësäure:** Bildg. b. d. Zersetzung von Kynursäure mittelst Wasser u. Salzsäure, Überführung in Salicylsäure, M. Kretschy. 27—29.

Ammoniak: Der Nachweis u. die Bestimmung desselben in thierischen Flüssigkeiten. Einleitung, Historisches. Kritik der Methoden. Colorimetrische Methode mit Hilfe von Nesslers Reagens. Cautelen. Beleganalysen. Schlussfolgerungen, J. Latschenberger. 129—154.

Ammoniumcarbonat: Neutrales neben etwas saurem, Bild. b. d. Einwirkg. v. Acetamid auf Phenylcyanamid, Franz Berger. 454—455.

Amylalkohol: (Siedep. 131°6). Erstarrungstemperatur desselben. K. Olszewski. 128.

Amylen: Einwirkg. von Benzoylhyperoxyd auf dasselbe. Einleitung. Allgemeines. Darst. des Benzoylhyperoxyds. Dieses wirkt erst bei 100° im geschlossenen Rohre auf Amylen. Bildg. v. Benzoësäure, wenig Benzoësäure-Anhydrid u. Benzoësäureäthern, welche verseift neben nicht zu charakterisirendem, hochsiedendem Öl, farbloses bei 198° bis 203° siedendes Diamylenoxyd lieferten. Eig. Zus. Vergleich mit anderen bekannten Diamylenoxyden, E. Lippmann. 559—566.

Arsenwasserstoff: Erstarrungstemperatur desselben. K. Olszewski. 128.

Auron: Bildg. b. d. Einwirkung von Salicyl- od. Paraoxybenzaldehyd auf Phenol bei Gegenwart v. Essigsäure u. Schwefelsäure (neben anderen nicht rein dargestellten Körpern). Darst. Eig. Zus. Theoretisches, Carl Zulkowsky. 113—117.

Azobenzol: Über directe Substitutionsproducte desselben u. ein assymetrisches Triamidobenzol. Einleitung. Isomerieverhältnisse der Mono- u. Dinitroazobenzolsulfosäuren. Einschränkung für den vorliegenden Fall, indem von der Parasulfo-, resp. v. der Parasulfo-paranitrosäure ausgegangen wird. Dinitroazobenzolparasulfosäure. Darst. Eig. Zus. Salze. Kalium, Natrium, Baryum. Abbau derselben mittelst Zinn u. Salzsäure. Bildg. v. Sulfanilsäure u. v. assymetrischem Triamidobenzol. Eig. Zus. desselben. Chlorhydrat. Schlüsse für die Constitutionsformeln der Dinitroparasulfosäure. Monobromparasulfosäure des Azobenzols. Darst. Eig. Zus. Salze, Kalium, Natrium, Baryum, Calcium, Zink, Blei. Beim Abbau mit Zinn u. Salzsäure liefert sie Sulfanilsäure u. Parabromamidobenzol, damit ist die nähere Formel derselben gegeben, J. V. Janovsky. 155—164.

Azobenzolmonobromparasulfosäure: Bildg. beim Behandeln der Azobenzolparasulfosäure mit einem Mol. Brom unter Wasser. Eig. Zus. Salze, Kalium, Natrium, Baryum, Calcium, Zink, Blei. Beim Abbau mittelst Zinn- u. Salzsäure entsteht Sulfanilsäure u. Parabromamidobenzol, daraus Constitution, J. V. Janovsky. 162—164.

Azoresorcin: s. Diazoresorcin v. Weselsky.

B.

Base: $C_{39}H_{37}N_{11}$ aus der Reaction von Acetamid auf Phenylcyanamid (s. letzteres).

— $C_{15}H_{16}N_6$ aus der Reaction von Acetamid auf Phenylcyanamid (s. letzteres).

Benzaldehyd: Einwirkg. von Phosphortrichlorid auf denselben. Bildg. einer phosphorhältigen neuen Säure. Eig. Wilhelm Fossek. 121, 123.

Benzidin: Über eine neue Reaction desselben. Beim Vermischen von heiss gesättigter wässriger Benzidinlösung mit Kaliumbichromat wird ein tiefblauer krystallinischer Niederschlag erhalten, der ein Chromat des Benzidins darstellt. Zus. Reaction sehr empfindlich, noch in Verdünnung 1 : 50000 deutlich, namentlich beim Erwärmen. Das dem Benzidin isomere Diphenylin zeigt dieselbe empfindliche Reaction, Paul Julius. 193—194.

Benzoësäure: Bildg. in geringer Menge beim Durchleiten von Chinolin durch glühende Röhren (neben basischen, nicht genau charakterisirbaren Verbindungen), Otto W. Fischer 423—424.

— Bildg. b. d. Einwirkg. Benzoylhyperoxyd auf Amylen, E. Lippmann. 562—563.

Benzoësäure u. **Orcin:** Farbstoff daraus b. Erhitzen beider mit Schwefelsäure. Reinigung. Eig. Carl Zulkowsky. 224—225.

— u. **Pyrogallussäure:** Farbstoff daraus b. Erhitzen beider mit Schwefelsäure, Reinigung. Eig. Carl Zulkowsky. 225—226.

— u. **Resorcin:** Farbstoff daraus b. Erhitzen beider mit Chlorzink od. Schwefelsäure, Reinigung. Eig. Carl Zulkowsky. 222—224.

Benzoësäureanhydrid u. **Resorcin:** Farbstoff daraus b. Erhitzen beider mit Chlorzink. Reinigung. Eig. Carl Zulkowsky. 226.

— Bildg. in geringer Menge b. d. Einwirkg. v. Benzoylhyperoxyd auf Amylen, E. Lippmann. 563.

Benzoylhyperoxyd: Einwirkung desselben auf Amylen (s. auch Amylen), E. Lippmann. 559—566.

Bernsteinsäure: Bildg. b. d. Oxydation der Hydrochelidonsäure in alkalischer Lösung durch Kaliumpermanganat (neben Oxalsäure), L. Haitinger u. Ad. Lieben. 357—358.

Borneol: Über Jackson u. Menke's Methode der Bereitung desselben aus Campher. Nachweis, dass nach dieser Methode, Behandlung des Camphers in alkohol. Lösung mit Natrium, nur ein kleiner Theil in Borneol übergeführt wird u. daher wegen der schwierigen Trennung von Borneol u. Campher dieselbe nicht empfehlenswerth sei. Erklärung der Wirkungsweise des Natriums, J. Kachler u. F. V. Spitzer. 50—54.

Brechungsexponenten: Methode die condensirter Gase zu bestimmen, gegründet auf den Gang der Lichtstrahlen durch Glasröhren, die mit Flüssigkeit gefüllt sind. Allgemeines, Bedingungen. Bestimmung der zur Berechnung des Brechungsexponenten nothwendigen Grössen. Best. der Brechungsexponenten von 1. schwefliger Säure, 2. Cyan, 3. Schwefelwasserstoff, 4. Chlor. Anhang. Abänderung des Verfahrens, um, wenn die eine der oben angegebenen Bedingungen nicht erfüllt ist u. der Brechungsexponent der Flüssigkeit grösser als der des Glases ist, dennoch denselben zu bestimmen. Versuch mit Wasserstoffpersulfid, J. Dechant. 615—626.

Brochantit: Der mancher Fundorte zurückzuführen auf vollständig entwässertes basisches Kupfersulfat, J. Habermann. 437.

Brom: Bestimmung desselben in organ. Substanzen, s. Halogene.

p-**Bromamidobenzol:** Bildg. beim Abbau der Azobenzolmonobromparasulfosäure neben Sulfanilsäure, J. V. Janovsky. 163—164.

Bromchelidammsäure: s. Chelidammsäure.

Brompropylenharnstoff: Bildg. als Bromhydrat b. d. Einwirkg. von Wasser in der Wärme auf Dibrompropylharnstoff. Eig. Zus. Bromhydrat, Chlorhydrat, Platindoppelsalz d. letzteren. Sulfat, Rudolf Andreasch. 40—46.

C.

Cadmiumsalze basische: *a)* Sulfat. Darst. Eig. Zus. *b)* Nitrat. Darst. Eig. Zus. *c)* Chlorid (Oxychlorid) Darst. Eig. Zus. J. Habermann. 448—450.

Campher über Jackson und Menke's Methode der Bereitung von Borneol aus demselben, J. Kachler und F. V. Spitzer. 50—54.

Camphoronsäure: Über dieselbe (vorläufige Mittheilung). Frühere Versuche. Formel Einwirkung v. Königswasser, Bildg. einer flüchtigen chlorhältigen Säure u. vornehmlich zweier isomerer Verbindungen, davon die eine als die sog. Oxycamphoronsäure erkannt wurde. Bildg. einer neuen Säure $C_8H_{12}O_4$ b. d. Oxydation mittelst Kaliumpermanganat u. Schwefelsäure, Silbersalz, Baryumsalze. Abgabe von Kohlensäure beim Erhitzen bis zum Schmelzpunkt, J. Kachler und F. V. Spitzer. 415—416.

Carbostyrilsäure: Identisch mit Kynursäure (s. diese).

Cer: Siehe Cerit.

Cerit: Über die Erden desselben, Aufarbeitung des Cerits, Trennung des Cer's von Didym, Lanthan u. d. Ytteriterden. Wissenschaftliche Grundlage des Trennungsverfahrens, Bemerkung, dass das sog. „Gemenge" der verschiedenen Oxyde sich seinen Eigenschaften nach nicht eigentlich wie ein Gemenge verhält, sondern dass eine Art Verbindung derselben unter einander vorliegt, Carl Auer v. Welsbach. 508—522.

Chelamid (Oxypyridin): Bildg. b. Erhitzen der Chelidammsäure (neben Kohlensäure), Reindarstellung. Eig. Zus. Vergleich mit anderen Oxypyridinen. Platinverbindg., Quecksilberverbindungen, Silberverbindg., salzsaures Chelamid. Constitution. Jos. Ud. Lerch. 402—406, 408—412.

Chelidammsäure: Bildg. b. d. Einwirkg. v. Ammoniak auf Chelidonsäure. Entsteht auch, wenn chelidonsaure Salze mit Ammoniak behandelt werden, auch direct aus dem Safte von Chelidonium durch Ammoniak. Reinigung. Nachweiss, dass zuerst beim Zersetzen der Salze mit HCl eine Verbindg. herausfällt, die als eine eigenthümliche Doppelsäure od. als Verbindg. v. Chelidammsäure mit saurem chelidammsauren Ammon betrachtet werden kann. Darst. ammonfreier Chelidammsäure. Eig. Zus. Äthyläther, Salze (Blei-Ammon, Blei, neutral u. basisch, Blei-Silber, Blei-Baryum, Bleikalium, Silber, neutral u. basisch, Calcium, Calcium-Ammon), Halogenderivate der Chelidammsäure, Bromchelidammsäure. Darst. Eig. Zus. Silbersalz, Chorchelidammsäure Darst. Eig. Zus. Silber- u. Bleisalz. Jodchelidammsäure. Darst. Eig. Zus. Chelamin (Oxypyridin) Bildg. b. Erhitzen der Chelidammsäure (unter Kohlensäureabspaltung). Constitution d. Chelidammsäure, Jos. Ud. Lerch. 383—402, 408—414.

— = Oxypyridindicarbonsäure (?)

Chelidonsäure: Untersuchungen über dieselbe. Historisches. Darstellung der Chelidonsäure, Ätherification derselben, Chelidonsäurediäthyläther, Eig. Zus. Chelidonsäuremonoäthyläther. Eig. Zus. Nichtexistenz des Triäthyläthers. Zersetzung der Chelidonsäure durch Basen in der Hitze,

Bildg. v. zwei Mol. Oxalsäure u. einem Mol. Aceton, aber nicht von Kohlensäure, Einwirkg. von Basen auf Chelidonsäure in der Kälte, Bildg. einer neuen, der Xanthochelidonsäure. Bleisalz, Zersetzung desselben b. Stehen od. schneller b. Erwärmen, Bildg. v. Oxalsäure (wahrscheinl. auch v. Aceton). Saures Kaliumsalz, Calcium-Kaliumsalz, Reactionen u. Eig. der Xanthochelidonsäure, Rückverwandlung derselben in Chelidonsäure beim Ansäuern der alkalischen Lösung der erstern mit Salzsäure, Reduction der Chelidonsäure 1. mit Zink u. Essigsäure, Bildg. von geringen Mengen von Kohlensäure u. Spuren von Aceton (?) der Hauptmenge nach, aber von Hydrochelidonsäure, Reinigung. Eig. Zus. Salze (Zink, Kryst. Best., Calcium, Silber, Kupfer, Blei), Oxydation der Hydrochelidonsäure mittelst Kaliumpermanganat in alkal. Lösung, Bildg. v. Oxalsäure, Bernsteinsäure u. wahrscheinl. Kohlensäure. Reduction d. Hydrochelidonsäure m. Jodwasserstoff, Bildg. eines petroleumartig riechenden Kohlenwasserstoffs in geringer Menge u. v. Pimelinsäure (wahrscheinl. der normalen), Kryst. Best. der letzteren. Reduction der Chelidonsäure mittelst HJ, Bildung derselben Producte wie aus Hydrochelidonsäure. Reduction der Xanthochelidonsäure durch Natriumamalgam, Bildg. von etwas Oxalsäure u. Hydroxanthochelidonsäure (Trioxypimelinsäure?). Eig. Silbersalz, Zus. Reduction der Hydroxanthochelidonsäure durch HJ, Bildung von geringen Mengen des schon erwähnten petroleumartig riechenden Öls und hauptsächlich von Pimelinsäure. Trockene Destillation der Chelidonsäure, Entwicklung von Kohlensäure, vorübergehende Bildg. eines krystallinischen Sublimats, hauptsächlich aber eines dicklichen, farblosen, bald krystallinisch erstarrenden Liquidums, in Wasser leicht löslich, mit wässrigem Ammoniak abgedampft Oxypyridin liefernd (welch' letzteres schon auf anderem Wege aus Chelidonsäure erhalten worden war) und identisch mit Ost's aus der Komansäure erhaltenen Pyrokoman. Constitution der Chelidonsäure u. ihrer Derivate. Theoretisches, L. Haitinger u. Ad. Lieben. 339—366.

Chelidonsäure: Untersuch. üb. dieselbe. Einleitung, Historisches, Übersicht d. erhaltenen Resultate. Chelidonsaurer Äthyläther, Äthylchelidonsäure (Silbersalz), Einwirkg. v. Alkalien auf Chelidonsäure, Bildg. der Chelihydronsäure. Chelidonsäure wird von überschüssigem Alkali gelb gefärbt u. in chelihydronsaures Kali verwandelt. Beim Stehen wird die gelbe Lösung farblos u. es krystallisirt endlich oxalsaures Kalium heraus, während Aceton abdestillirt werden kann. Schneller geht diese Zersetzung beim Erwärmen vor sich. Analoge Zersetzung zeigt Chelidonsäure bei der Behandlung mit Brom und Chlor, wobei neben Oxalsäure gebromte (Pentabromaceton), resp. gechlorte Acetone entstehen. Ähnlich wie Kali wirken auch alkalische Erden. Chelidonsaures Calcium mit Kalilauge versetzt, gibt eine geléeartige durchscheinende Masse, die sich schneiden lässt, das Calcium-Kaliumsalz der Chelihydronsäure. Chelidonsäure lässt sich auch durch kohlensaure Alkalien u. Bleihydro-

xyd in die gelbe Chelihydronsäure überführen. Abscheidung der Chelihydronsäure aus den Salzen, wegen leichter Rückbildung v. Chelidonsäure sehr schwierig, am besten aus dem geléeartigen Calcium-Kaliumsalz durch Schwefelsäure und Ausschütteln mit alkoholhaltigem Äther. Eig. gelb, durscheinend, stark sauer, zur Analyse nicht geeignet. Salze (Calcium, Silber [in gelber und brauner Modification], Doppelsalze Calcium-Silber in 2 Mod., Blei-Calcium, Kalium-Calcium). Einwirkung von Ammoniak auf Chelidonsäure. Bildg. der Chelidammsäure, die auch entsteht, wenn chelidonsaure Salze mit Ammoniak behandelt werden. Auch direct aus dem Safte des Schöllkrautes mittelst Ammoniak darstellbar. Reinigung. Nachweis, dass zunächst beim Zersetzen der Salze mit HCl eine Verbindg. herausfällt, die als eine eigenthümliche Doppelsäure od. als Verbindg. von Chelidammsäure mit saurem chelidammsauren Ammon betrachtet werden kann. Darst. ammonfreier Chelidammsäure. Eig. Zus. Äthyläther Salze (Blei-Ammon, Blei [neutral u. basisch], Blei-Silber, Blei-Baryum, Blei-Kalium, Silber, neutrales u. basisches, Calciumsalz, Calcium-Ammonsalz), Halogenderivate der Chelidammsäure, Bromchelidammsäure. Darst. Eig. Zus. Silbersalz, Chlorchelidammsäure. Darst. Eig. Zus. Silber- u. Bleisalz, Jodchelidammsäure Darst. Eig. Zus. Chelamin (Oxypyridin), Bildg. b. Erhitzen der Chelidammsäure unter Kohlensäureentwickelung, Reindarst. Eig. Zus. Vergleich mit anderen Oxypyridinen, Platinverbindg., Quecksilberverbindungen, Silberverbindg. salzs. Chelamid. Chelidonsäure u. Anilin, Bildg. v. chelidonsaurem Anilin, das b. Erhitzen ein dem Chelamid analoges Anilid gibt. Eig. Constitution der Chelidonsäure u. ihrer Derivate. Vergleich mit Ost's Komansäure. Theoretisches. Jos. Ud. Lerch. 367—414.

Chelihydronsäure, Bildg. b. d. Einwirkg. von überschüssigen Alkalien auf Chelidonsäure. Leichte Zersetzlichkeit des gebildeten Kaliumsalzes beim Stehen. Bildg. v. oxalsaurem Kalium u. Aceton. Die Zersetzung geht noch schneller beim Erwärmen vor sich. Chelihydronsäure bildet sich auch b. d. Einwirkung von kohlensauren Alkalien u. Bleihydroxyd auf Chelidonsäure. Abscheidung der Chelihydronsäure aus den Salzen wegen leichter Rückbildung von Chelidonsäure sehr schwierig, am besten noch aus dem geléartigen Calciumkaliumsalz durch Schwefelsäure u. Ausschütteln mit alkoholhaltigem Äther. Eig. gelb. durchscheinend, stark sauer, zur Analyse nicht geeignet. Salze (Calcium, Silber [in gelber u. brauner Modification], Doppelsalze, Calcium-Silber, in zwei Modif. Blei-Calcium, Kalium-Calcium. Constitution, Jos. Ud. Lerch. 373—383, 408—412.

— Identisch mit Xanthochelidonsäure.

Chinolin: Nachweis, dass sich beim Durchleiten desselben durch glühende Röhren kein Dichinolyl bilde, sond. neben etwas Benzoësäure andere basische Producte, die nicht genau charakterisirt werden konnten. Otto W. Fischer. 423—425.

Chinolinsäure: Bildg. in geringer Menge b. d. Oxydation von Methylphenanthrolin mit sehr verd. Chromsäure u. Schwefelsäure, Zd. H. Skraup. u. O. W. Fischer. 527.

Chinon: Sauerstoffbindung in demselben analog der im Aceton, J. Habermann. 331:

Chlor: Erstarrungstemperatur desselben, K. Olszewski. 127.

— **flüssiges:** Best. des Berechnungsexponenten, J. Dechant. 624.

— Bestimmung desselben in organ. Substanzen, s. Halogene.

Chlorchelidammsäure: s. Chelidammsäure.

Chlorid $C_6H_9Cl_3$: Bildg. b. d. Einwirkg. von PCl_5 auf den Alkohol $C_6H_{10}Cl_2O$. Nachweis, dass dasselbe eine gesättigte Verbindung ist, da es kein Brom addirt. Eig. Zus. Zersetzung durch Barytwasser in der Hitze, wobei zwei Chloratome ausgelöst und eine nicht näher charakterisirte organ. Säure gebildet werden. Einwirkg. v. alkohol. Kali auf das Chlorid, Bildg. v. harzartigen Körpern. Einwirkg. v. Natrium, Bildg. v. (polymeren) Kohlenwasserstoffen, Konrad Natterer. 582—584.

Chlorwasserstoff: Erstarrungstemperatur desselben, K. Olszewski. 127.

Cinchoninsäure: Zur Kenntniss einiger Hydroproducte derselben. Erhitzen der Methyltetrahydrocinchoninsäure über ihren Schmelzpunkt, Entweichen von Wasserdämpfen u. Destilliren eines schweren Öls, welches das Anhydrid der genannten Säure darstellt. Eig. Zus. Einwirkg. v. HCl bei 150° Abspaltung v. Chlormethyl u. Bildg. der salzs. Tetrahydrocinchoninsäure. Identität nachgewiesen durch Eig. Zus. und Krystallform. Einwirkg. v. Ätzkali auf das Anhydrid, Bildg. v. Homohydrocinchoninsäure, indem eine Wanderung des Methyls vom Stickstoff in den hydrirten Pyridinkern erfolgt. Darst. Eig. Zus. Salzsäureverbindg. Krystallform Zus. Jodmethylverbindg. Krystallform, aus dieser durch Silberoxyd eine Methylhomohydrocinchoninsäure. Eig. Zus. Analogien, Theoretisches. Einwirkg. v. Schwefelsäure auf Homohydrocinchoninsäure, Bildg. einer Lepidinsulfosäure unter Kohlensäureabspaltung u. Oxydation. Eig. Zus. Aus letzterer durch schmelzendes Kali wahrscheinl. Oxylepidin. Theoretisches, H. Weidel u. K. Hazura. 643—655.

Cobalt: s. Kobalt.

Collidin (Studien über Verbindungen aus dem animalischen Theer V.): Untersuchung des zwischen 170° — 180° übergehenden Antheiles des animalischen Theers, der sich als ein durch fractionirte Destillation nicht zu trennendes Gemisch, von Pyridinbasen, Homologen des Pyrrols, Anilin, Cyanverbindungen, Aminen etc. erwies. Reinigung, Behandlung mit Kaliumbichromat u. Schwefelsäure, Entfernung des durch Wasserdampf abtreibbaren, Behandlung mit conc. HCl u. dann mit Schwefelsäure (Entfernung der pyrrolartigen Körper). Abscheidung der Basen durch Kali. Destilliren, fractioniren. Verwandlung des jetzt zwischen 170—180° Übergehenden in die Platindoppelverbindungen, welche durch mühsames Umkrystallisiren in drei Haupttheile zerlegt werden

konnte. *A)* schwer löslich, gut krystallisirt, daraus durch Zersetzung Lutidin gewonnen werden konnte. *B)* leichter löslich, weniger gut krystallisirt, enthält noch Gemische zweier Basen. *C)* Nicht krystallisirt in überwiegender Menge vorhanden, bei der Zersetzung Collidin ($C_8H_{11}N$) oder α-Methyläthylpyridin liefernd. Eig. Zus. des letzteren, dessen sämmtliche Salze u. Doppelverbindungen nicht krystallisirt sind. Oxydation dieses Thieröl-Collidins. Bildg. v. Lutidinsäure (Identificirung), aus letzterer durch Erhitzen unter Kohlensäureabspaltung Isonicotinsäure, daraus Constitution. Aus der Fraction *B)* konnten noch eine Base v. der Lutidinformel, sowie eine der Collidinformel Eig. Zus. abgeschieden werden, die Identität der letzteren aber mit der v. Ador u. Baeyer dargestellten nicht sicher festgestellt werden. Vergleichung des Thierölcollidins mit anderen bekannten Isomeren (Tabelle). Grösste Ähnlichkeit desselben mit dem als β-Collidin bezeichneten v. Oechsner de Coninck, welches aus Cinchonin u. Strychnin erhalten wurde, b. d. Oxydation Cinchomeronsäure liefert, also auch ein Methyl-Äthylpyridin ist, H. Weidel u. B. Pick. 656—666.

Collidin, isomeres: Aus dem Thieröl. Abscheidung aus dem zwischen 170—180° siedenden Antheile des Thieröls. Trennung von anderen Basen durch Fractionirung der Platindoppelverbindungen. Eig. Zus. Identität desselben mit dem von Ador u. Baeyer dargestellten konnte jedoch nicht sicher festgestellt werden. H. Weidel u. B. Pick. 656—658, 662.

Crotonaldehyd: s. αγ-Dichlorcrotonaldehyd.

Cumarin: Nachweis, dass Hydroxylamin auf dieses δ-Lacton nicht reagirt, Eduard Spiegler. 201—202.

Cyan: Flüssiges, Best. des Brechungsexponenten, J. Dechant. 623.

D.

Decabromdiresorcin: Darst. Eig. Zus. Umwandlung beim Erhitzen auf 185° unter Bromabgabe in unreines Hexabromdiresorcin, Rudolf Benedikt u. Paul Julius. 179—180.

Diacetylhexäthylquercetin: Bildg. b. d. Einwirkg. v. Essigsäureanhydrid u. Natriumacetat auf Hexäthylquercetin. Eig. J. Herzig. 87.

Diacetylhexamethylquercetin: Bildg. b. d. Einwirkg. von Essigsäureanhydrid u. Natriumacetat auf Hexamethylquercetin. Darst. Eig. Zus. J. Herzig. 86—87.

Diäthylalizarinäther: Über denselben. Darst. aus Alizarin, Äthylkaliumsulfat und Ätzkali in den betr. Mengenverhältnissen, Reinigung. Eig. Zus. Ausbeute, J. Habermann. 229—231.

Diäthylprotokatechusäure: Bildg. aus Hexäthylquercetin u. alkohol. Kali bei 140—150°. Eig. Zus. Salze (Baryum, Calcium, Natrium, Äthyläther), Identificirung mit synthetischer Säure, J. Herzig. 78—81.

Diamylenoxyd: Bildg. in Form des Benzoësäureäthers b. d. Einwirkg. von Benzoylhyperoxyd auf Amylen, Reinigung, Eig. Zus. Vergleich mit anderen bekannten Diamylenoxyden, E. Lippmann. 562—566.

Diazoresorcin: v. Weselsky, verbesserte Darstellung. Nachweis, dass der Stickstoff desselben nur zum geringsten Theile aus der bei der Darstellung verwendeten Untersalpetersäure, zum grössern aus der Salpetersäure stammt, daher die Ansicht falsch, dass das Diazoresorcin sich aus zuerst entstandenem Nitrosoresorcin bilde. Salze des Diazoresorcins, P. Weselsky u. R. Benedikt. 606—607.

Diazoresorufin: Bildg. beim Schmelzen von Resorcin mit salpetersaurem Harnstoff. R. Benedikt u. P. Julius. 535.

— Darst. Nachweis, dass dasselbe durch Reduction aus Diazoresorcin u. nicht durch Condensation entsteht. Wird die Reduction in saurer Lösung (Zinn und HCl, saure Eisenchlorürlösung) ausgeführt, so erhält man zunächst Hydrodiazoresorufin, während bei Anwendung von Eisenchlorür nach d. Verdünnen das gebildete Eisenchlorid wirkt und Diazoresorufin abscheidet. Nach letzterem Verfahren oft Ausbeuten v. 80—90 Proc. Andere Bildungsweisen des Diazoresorufins. Einwirkg. von Zinn u. Salzsäure, Bildg. nicht zu charakterisirender Producte. Verhalten gegen Kalilauge b. Kochen, Bildg. eines blauen, durch HCl fällbaren Farbstoffes, vielleicht mit Benedikt und Julius' Resorcinblau (Monatshefte V. 534) identisch. Acetylproduct des Diazoresorufins. Darst. Eig. Zus. Nichtübereinstimmung der gefundenen Werthe mit den früheren Formeln für Diazoresorufin. Äther des letzteren (?), P. Weselsky u. R. Benedikt. 608—612.

Dibrompropylharnstoff: Bildg. b. d. Einwirkg. v. Brom auf Allylharnstoff. Eig. Zus. Umsetzung beim Erwärmen mit Wasser in einen isomeren Körper, wahrscheinlich Brompropylenharnstoff-Bromhydrat, Rudolf Andreasch. 38—42.

Dichinhydron: Bildg. beim Eintröpfeln von nicht allzu concentr. Eisenchloridlösung in verdünnte, kalte Lösung v. Dihydrochinon in Wasser. Reinigung. Eig. Zus. L. Barth u. J. Schreder. 601—602.

α-Dichinolin: v. Weidel, identisch mit synthetischem Dichinolyl aus Benzidin, Otto W. Fischer 422—423.

Dichinolyl: Synthetisches aus Benzidin, Nitrobenzol, Glycerin u. Schwefelsäure, identisch mit Weidel's α-Dichinolin, Otto W. Fischer. 418—423.

Dichinolyle: Zur Kenntniss derselben. Historisches. Synthese eines Dichinolyls mittelst der Skraup'schen Reaction aus Benzidin, Nitrobenzol, Glycerin u. Schwefelsäure. Darst. Eig. Zus. Constitution. Salze (neutrales u. basisches Chlorhydrat, saures und neutrales Sulfat, Platindoppelverbindg., Chromat, Pikrat, Mono- u. Di-Jodmethyldichinolyl). Aus Allem ergibt sich, dass dieses Dichinolyl identisch ist mit dem von Weidel früher erhaltenen u. von ihm α-Dichinolin genannten Körper. Nachweis, dass sich beim Durchleiten v. Chinolindämpfen durch glühende

Röhren kein Dichinolyl bildet, sondern dass neben etwas Benzoësäure sich basische Verbindungen bilden, die nicht näher charakterisirt werden konnten, Otto W. Fischer. 417—425.

Dichinon: Bildg. beim Zusatz von überschüssigem Eisenchlorid zu der siedenden, concentrirten, wässrigen Lösung von Dihydrochinon. Eig. Zus. L. Barth u. J. Schreder. 602—603.

Dichloräther: Zur Kenntniss desselben. Verhalten des Dichloräthers beim Erhitzen. Nachweis, dass derselbe b. Erhitzen für sich im geschlossenen Rohre bei 180° Äthylchlorid neben schwarzen pechartigen Massen liefert, dass der Dampf des Dichloräthers durch auf 200° erhitzte Röhren geleitet, unverändert bleibt und dass dabei nicht etwa Dissociation in Äthylchlorid u. Monochloraldehyd eintritt, welche letzteren sich wieder zu Dichloräther vereinigen könnten, da diese beiden Körper sich unter keinen Umständen wieder zu Dichloräther zu vereinigen vermögen. Nachweis, dass HCl auf Dichloräther nicht einwirkt, dass also die erstgenannte Zersetzung durch eine Spur von Wasser bewirkt wurde. Durch glühende Röhren geleitet zerfällt der Dampf des Dichloräthers vollständig. Dichloräther mit oxalsaurem Natrium erhitzt liefert unter theilweiser Zersetzung HCl, Monochloraldehyd und Monochloracetal neben undefinirbaren Producten. Überführung des Monochloraldehyds in Dichloräther u. Monochloracetal, Alkoholat des Monochloraldehyds, Darst. Formeln. Durch Einwirkung v. HCl geht das Alkoholat in Dichloräther über. Eine Lösung von Monochloraldehyd in Alkohol geht bei längerem Stehen in Monochloracetal über. Umwandlung des Monochloracetals in Dichloräther durch HCl. Einwirkung von Barytwasser auf Dichloräther, Bildg. von Alkohol und nicht genau charakterisirbaren, zum Theile sauren Producten, deren Trennung nicht gelang und welche wahrscheinlich dadurch entstehen, dass der zunächst gebildete Oxyaldehyd unter dem Einflusse des Barytwassers oxydirt, reducirt und condensirt wird. Versuch der Darstellung des Oxyaldehyds auch aus Monochloraldehyd durch Kochen mit Wasser u. Baryumcarbonat, wobei aber Oxyaldehyd, wie es scheint, nicht gebildet wird. Einwirkg. v. wässrigem Ammoniak auf Dichloräther, Bildung der Ammoniakverbindg. des Monochloraldehyds u. von Alkohol neben unbestimmbaren Producten. Unter etwas veränderten Verhältnissen wurden neben etwas Alkohol und Monochloracetal (Salmiak) und basische Körper erhalten, die beim Destilliren nach Kalizusatz pyridinartig riechendes Öl gaben, während ein brauner amorpher basischer Körper durch Kali herausfiel, der chlorfrei war, nur amorphe Verbindungen gab, mit Zinkstaub erhitzt etwas Pyrrol und pyridinartig riechendes Öl lieferte, im Vacuum erhitzt etwas Pyrrol gab. Derselbe basische, amorphe Körper entsteht auch beim Erhitzen von Monochloraldehyd mit alkoholischem Ammoniak, Konrad Natterer. 491—507.

αγ-Dichlorcrotonaldehyd: Über die Anlagerung von Chlorwasserstoff an denselben. Recapitulation früherer Arbeiten, Bildung des HCl-Addi-

tionsproductes $C_4H_5Cl_3O$. Behandlung des letzteren mit kochendem Wasser u. Baryumcarbonat, Bildg. eines Körpers $C_4H_6O_3$ (eines Kohlehydrats). Eig. u. Reactionen desselben. Einwirkg. von Alkalien od. kohlensauren Alkalien auf das HCl-Additionsproduct. Verhalten der durch Oxydation aus dem HCl-Additionsproducte entstehenden Trichlorbuttersäure gegen Zinkstaub u. Wasser, sowie gegen Jodkalium. Nachweis, dass sich in beiden Fällen keine od. nur Spuren von ungesättigter Säure bilden. Aus allen diesen Versuchen kann mit Sicherheit auf die Constitution des HCl-Additionsproductes, sowie der Trichlorbuttersäure geschlossen werden. Einwirkung von Hydroxylamin auf die Trichlorbuttersäure, Nachweis, dass kein stickstoffhältiges Derivat gebildet wird. Verschiedenheit im Verhalten der Chloratome der Trichlorbuttersäure, leichte Ersetzbarkeit des einen in der γ-Stellung befindlichen. Verhalten der Säure beim Neutralisiren. Nachweis, dass sich aus den gebildeten Salzen Chlormetall abspaltet, theilweise (wegen der γ-Stellung) gechlortes Lacton neben der entsprechenden Säure bildet Vollständiges Abspalten des Chlor der Trichlorbuttersäure beim Kochen derselben mit Wasser, wahrscheinl. Bildung einer hydroxylirten Ketonsäure $C_4H_6O_4$, die Ähnlichkeit mit der Brenztraubensäure hat u. wie es scheint auch Condensationsproducte liefern kann, Konrad Natterer 251—265.

$\alpha\gamma$-Dichlorcrotonaldehyd: Über die Einwirkung von Zinkäthyl auf denselben. Allgemeines, mögliche Reactionen. Einwirkung von Zinkäthylin ätherischer Lösung auf das HCl und Bromadditionsproduct des $\alpha\gamma$-Dichlorcrotonaldehyds. Bildung eigenthümlicher ölartiger Verbindungen. Verlauf der Reaction bei der Einwirkung von Zinkäthy in ätherischer Lösung auf $\alpha\gamma$-Dichlorcrotonaldehyd, zunächst Bildung eines zinkhältigen „Zwischenproductes", während geringe Mengen Äthylen entweichen. Dieses Zwischenproduct mit verdünnter Schwefelsäure behandelt gibt an Äther ein Öl ab, das nach dem Reinigen im Vacuum destillirt die Zus. $C_6H_{10}Cl_2O$ besitzt. Eig. Analyse. Verunreinigungen. Nachweis, dass der Körper ein gesättigter Alkohol ist, da er weder Brom noch HCl addirt, das entsprechende Acetat u. Chlorid liefert. Daraus ist zu schliessen, dass sich Äthylen an den gechlorten ungesättigten Aldehyd in der Weise angelegt hat, dass ein Tetramethylenring gebildet wurde, der als Seitenketten die Gruppen CH_2Cl— und CH_2OH— trägt. Acetat dieses Alkohols. Darst. Eig. Zus. Verhalten des Acetats (resp. des Alkohols) gegen kochendes Barytwasser. Abspaltung von Essigsäure in der mit der Theorie stimmenden Menge, daneben Bildg. einer chlorfreien, kaum flüchtigen org. Säure, die nicht näher zu charakterisiren war u. der Einwirkg. des Baryts auf den regenerirten Alkohol ihre Entstehung verdankt. Verhalten des Acetats gegen essigsaures Siber, Nachweis, dass dabei nur ein Chloratom reagirt u. durch —O—C_2H_3O ersetzt wird. Eig. dieses Diacetats eines gechlorten Glycols. Reduction des gechlorten Alkohols mittelst Eisenfeile und Essigsäure. Bildg. von geringen Mengen (wahrscheinl.)

Äthylalkohol, Butyl- und Crotonylalkohol, als Hauptmenge jedoch eines einfach gechlorten Alkohols $C_6H_{11}ClO$, Reinigung. Eig. Zus. Nachweis, dass derselbe auch ein gesättigter ist, also den Tetramethylenring noch enthält. Derselbe wird von kochendem Barytwasser u. von nascirendem Wasserstoff aus Natriumamalgam nicht verändert, Brom wirkt in der Wärme substituirend. Chlorid des Alkohol $C_6H_{10}Cl_2O$, Bildg. b. d. Einwirkg. v. PCl_5 auf denselben, Eig. Zus. $C_6H_9Cl_3$, addirt kein Brom. Barytwasser zersetzt das Chlorid beim Kochen, es werden zwei Chloratome herausgenommen u. eine organ. Säure gebildet. Einwirkung von alkoholischem Kali auf das Chlorid, Bildung von harzartigem Körper. Einwirkung v. Natrium. Bildg. v. (polymeren) Kohlenwasserstoffen. Bromsubstitutionsproduct des Alkohols $C_6H_{10}Cl_2O$, Darst. Eig. Oxydationsversuche ergaben keine klaren Resultate. Salpetersäure gibt CO_2, Oxalsäure, Monochloressigsäure, Chlorpikrin. Chromsäuregemisch wirkt bei gewöhnl. Temp. kaum ein, beim Erhitzen dagegen energisch, CO_2 Entwicklung, Bildg. v. etwas Essigsäure (?) u. Harz. Chamäleonlösung wird langsam entfärbt, dabei verliert der Alkohol Chlor. Kalische Silberlösung nicht stark reducirt, Bildg. v. Chlorsilber. Einwirkg. v. HJ. Bildg. v. geringen Mengen Öls, neben viel pechartigen Massen. Verhalten gegen Basen, Bleioxyd, Pottasche, Kali-Natronlauge, Verharzen derselben. Alle Reactionen sprechen dafür, dass der in Rede stehende Alkohol den Tetramethylenring enthält, dass das Chlor, welches in demselben Wasserstoff substituirt, nur ausnahmsweise Reactionen eingeht (wie das im Benzolkerne substituirende), während das in der Methylseitenkette enthaltene sehr reactionsfähig ist. Zusammenfassung der Hauptergebnisse, Konrad Natterer. 567—588.

Didym: Trennung der Erden desselben von Cer, Lanthan u. den Ytteriterden, Carl Auer von Welsbach. 508—522.

Dihydrochinon: Bildg. aus Hydrochinon in der Natronschmelze. Reinigung, Eig. Zus. Überführung in Dichinhydron durch verd. Eisenchlorid in der Kälte u. in Dichinon durch Behandeln siedender concentr. Lösungen mit Eisenchlorid im Überschusse, L. Barth u. J. Schreder. 589—591, 600—603.

Dimethylprotokatechusäure: Bildg. b. d. Einwirkg. v. Kali in höherer Temp. auf Hexamethylquercetin. Eig. J. Herzig. 83—84.

α-α-Dinaphtyl u. **α-β-Dinaphtyl:** Wahrscheinliche Nebenproducte b. d. Bildg. v. Isobutylnaphtalin nach der Friedel-Crafts'schen Methode, Rudolf Wegscheider. 238.

Dinitroazobenzolparasulfosäure: Darst. Eig. Zus. Salze (Kalium, Natrium, Baryum) Abbau derselben mittelst Zinn und Salzsäure, Bildung von Sulfanilsäure und assymetrischem Triamidobenzol, Schlüsse für die Constitutionsformel daraus, J. V. Janovsky. 157 bis 161.

Dioxybenzophenon: Darst. Einwirkg. von Hydroxylamin, Bildg. einer entsprechenden Isonitrosoverbindg. Darst. Eig. Zus. der letzteren, Eduard Spiegler. 198—199.

Dioxypimelinsäure: Ätheranhydrid derselben (s. Hydrochelidonsäure).

Diphenylacetoxim: Zur Kenntniss desselben. Darstellung. Methyläther, Äthyläther, Benzyläther, Acetyläther, Darst. Eig. Zus. dieser Äther. Salzsaures Salz, Natriumsalz, Eduard Spiegler. 203—207.

— Bildg. b. d. Einwirkg. v. Hydroxylamin auf Diphenylenketon. Darst. Eig. Zus. Salzs. Salz, Eduard Spiegler. 195—196.

Diphenylenketonoxyd: Mangel der Reactionsfähigkeit desselb. auf Hydroxylamin u. Phenylhydrazin, woraus der Schluss, dass die bisherige Ketonformel desselb. zu verlassen sei, während Alles für eine lactonartige Constitution spricht, auch die Synthese des Diphenylenketonoxyd aus Orthodiphenylcarbonsäure u. Phosphoroxychorid, Eduard Spiegler. 197—198, 200—202.

Diphenylin: Empfindl. Reaction auf dasselbe mittelst Kaliumbichromat (s. auch Benzidin), Paul Julius. 194.

Diresorcin u. **Diresorcinphtaleïn:** Über dieselben. Acetyldiresorcin, Darst. Eig. Zus. Hexanitrodiresorcin, Darst. Eig. Zus. Decabromdiresorcin oder Hexabromdiresorcinbrom. Darst. Eig. Zus. Umwandlung beim Erhitzen auf 185° in Hexabromdiresorcin. Diresorcinphtaleïn. Darst. Eig. Zus. Nach letzterer u. den Ausbeuten bei verschieden variirten Verhältnissen der reagirenden Körper bildet sich ein Diresorcinphtaleïn aus ein Mol. Diresorcin u. ein Mol. Phtalsäureanhydrid, daher die Formel $C_{20}H_{12}O_6$. Dieses wird als lösliches Diresorcinphtaleïn bezeichnet. Erhitzt man zwei Mol. Diresorcin u. ein Mol. Phtalsäureanhydrid, so entsteht sog. unlösliches Diresorcinphtaleïn v. d. Zusammensetzung $C_{32}H_{22}O_{10}$. Darst. Eig. Zus. des letzteren. Überführung des einen in das andere, indem man lösliches Phtaleïn mit Diresorcin oder unlösliches Phtaleïn mit Phtalsäureanhydrid erhitzte. Das lösliche Phtaleïn entsteht somit durch Condensation v. ein Mol. Diresorcin mit ein Mol. Phtalsäureanhydrid, das unlösliche durch Condensation v. zwei Mol. Diresorcin mit ein Mol. Phtalsäureanhydrid. Bromderivat des löslichen Phtaleïns (Tetrabromproduct), Darst. Eig. Zus. Acetylproduct des löslichen Phtaleïns. Eig. Diresorcinphtalin, Darst. Eig. Zus. Unlösliches Diresorcinphtaleïn, wahrscheinl. als Anhydrid gewonnen. Darst. Eig. Zus. Rudolf Benedikt u. Paul Julius. 177—187.

Diresorcinphtaleïn u. **Diresorcin:** Über dieselben (s. auch Diresorcin), Rudolf Benedikt u. Paul Julius. 177—187.

— Lösliches, Darst. Eig. Zus. Nachweis, dass die Link'sche Formel nicht richtig, sondern dasselbe nach $C_{20}H_{12}O_6$ zusammengesetzt ist und daher aus ein Mol. Diresorcin u. ein Mol. Phtalsäureanhydrid sich bildet. Überführung des löslichen in unlösliches Diresorcinphtaleïn, wenn man ersteres mit einem Mol. Diresorcin u. Schwefelsäure erwärmt. Umgekehrt Bildung von löslichem Diresorcinphtaleïn (in geringer

Menge), wenn man unlösliches Phtaleïn mit Phtalsäureanhydrid und Schwefelsäure erhitzt (s. auch unlösliches Diresorcinphtaleïn). Bromderivat des löslichen Phtaleïns (Tetrabromproduct). Darst. Eig. Zus. Acetylproduct des lösl. Phtaleïns. Eig. Rudolf Benedikt u. Paul Julius. 180—186.

Diresorcinphtaleïn: Unlösliches. Bildg. b. e. Einwirkung von zwei Mol. Diresorcin auf ein Mol. Phtalsäureanhydrid bei Gegenwart v. Schwefelsäure. Darst. Eig. Zus. Formel $C_{32}H_{20}O_9$, daher wahrscheinlich als Anhydrid erhalten. Bildg. desselben auch b. Erhitzen von löslichem Phtaleïn mit Diresorcin u. Schwefelsäure, während es umgekehrt b. Erhitzen mit Phosphorsäureanhydrid u. Schwefelsäure in geringer Menge lösliches Phtaleïn erzeugt, Rudolf Benedikt u. Paul Julius. 183—185, 187.

Diresorcinphtalin: Darst. aus löslichem Diresorcinphtaleïn nach Link, Eig. Zus., Rudolf Benedikt u. Paul Julius. 186.

Dulcit: Nachweis, dass Kupferoxydhydrat weder in neutraler noch in alkalischer Lösung darauf einwirkt, J. Habermann u. M. Hönig. 215.

E.

Erden, über die seltenen: Allgemeines, Beschreibung des „Oxydverfahrens", Vortheile desselben. Bedeutung der Absorptions- und Emissionsspectra und der Äquivalentgewichtsbestimmung für die Erkennung und das Auffinden von Elementen dieser Gruppe. Bemerkung, dass viele Erscheinungen unzweifelhaft darauf hinweisen, dass eine bestimmte Verbindungsfähigkeit der Erden unter einander bestehe, so dass gefällte und geglühte Gemenge nicht mehr sofort als solche erkannt werden, trotzdem die reinen Erden von einander sehr verschiedene Eigenschaften besitzen. Über die Erden des Cerits. Aufarbeitung des Cerits. Trennung des Cer von Didym und Lanthan und den Ytteriterden und der letztgenannten von einander. Wissenschaftliche Grundlage des Trennungsverfahrens, Carl Auer v. Welsbach. 508—522.

Erstarrungstemperatur einiger Gase u. Flüssigkeiten. Bestimmung derselben mittelst flüssigen Äthylens. Chlor, Chlorwasserstoff, Arsenwasserstoff, Fluorsilicium, Äthyläther, Amylalkohol, K. Olszewski. 127—228.

Euxanthon: Mangel der Reactionsfähigkeit desselb. gegen Hydroxylamin und Phenylhydrazin. Hiedurch wird die Ketonformel hinfällig u. erscheint eine lactonartige Constitution desselben am wahrscheinlichsten. Eduard Spiegler. 197—198, 200—201.

Euxanthongruppe: Zur Kenntniss derselben. Einwirkung v. Hydroxylamin auf Diphenylenketon, Bildung v. Diphenylenacetoxim. Darst. Eig. Zus., dessen salzsaures Salz. Constatirung, dass Hydroxylamin auf Diphenylenketonoxyd nicht reagire, ebenso nicht auf das Euxanthon. Da hienach die Ketonnatur dieser letzteren beiden Verbindungen

zweifelhaft geworden war, zumal sie auch nicht auf Phenylhydrazin reagirten, so wurde versucht, ob die Gegenwart anderer Sauerstoffatome die Reactionsfähigkeit des Ketonsauerstoffs verhindere, so wurde Dioxybenzophenon mit Hydroxylamin behandelt und constatirt, dass sich hiebei ein Acetoxim bilde. Ebenso wurde, um dem Einwande, ein hohes Moleculargewicht hindere die Einwirkung, zu begegnen, Phenyl-α-Naphtylketon mit Hydroxylamin zusammengebracht. Auch hier wurde die normale Reaction beobachtet. Nach diesen Versuchen waren die Formeln für Diphenylenketonoxyd und Euxanthon zu verlassen. Wahrscheinlichkeit einer lactonartigen Constitution derselben, da Lactone, speciell ein zu diesem Behufe gewähltes, das Cumarin, ebenfalls nicht auf Hydroxylamin reagiren. Eduard Spiegler. 195 bis 202.

F.

Farbstoff von *Panus stypticus*. Eig. Alexander Rosoll. 100.

Fettreihe: Über einige hochmoleculare Acetoxime derselben (s. auch Acetoxime), Eduard Spiegler. 241—243.

Fluorsilicium: Erstarrungstemperatur desselben, K. Olszewski. 128.

G.

Gadolinit von Ytterby: Über die Erden desselben (II. Abhandlung). Spectralverfahren, Methoden der Lichtgewinnung für Spectralzwecke, Beschreibung des Apparats. Empfindlichkeit der Methode, Vortheile derselben, Carl Auer v. Welsbach. 1—15.

Galactose: Einwirkg. v. Kupferoxyhydrat, Bildg. v. Kohlensäure, Ameisensäure, Glycolsäure, Milchsäure und einer nicht flüchtigen Säure (eines Säuregemisches?), das nicht genau charakterisirt werden konnte, J. Habermann u. M. Hönig. 208—212.

Gallussäure: Stellungsfrage der Carboxylgruppe u. der Hydroxyle darin erörtert, L. Barth u. J. Schreder. 596—598 (Anmerkung).

Gase, condensirte: Methode, den Brechungsexponenten derselben zu bestimmen, gegründet auf den Gang der Lichtstrahlen durch Glasröhren, die mit Flüssigkeit gefüllt sind (s. auch Brechungsexponenten), J. Dechant. 615—626.

Glycerinlösungen: Gehaltsbestimmungen reiner wässriger, mittelst Brechungsexponenten, F. Strohmer. 55—62.

Glycerinsäure (?): Product der Einwirkung von Kupferoxydhydrat auf Sorbin, J. Habermann u. M. Hönig. 213—215.

Glycolsäure: Product der Einwirkung von Kupferoxydhydrat auf Galactose, Milchzucker, Maltose, J. Habermann u. M. Hönig. 210—212.

H.

Halogene organischer Körper: Zur Bestimmung derselben. Einleitung. Princip. Verbrennung halogenhaltiger Kohlenstoffverbindungen mittelst platinirten Quarzes. Darstellungen des platinirten Quarzes. Beobachtungen bei der Ausführung der Reaction. Bestes Absorptionsmittel für die theils frei, theils als Wasserstoffverbindungen abgeschiedenen Halogene ist eine mit Ammoniak versetzte Lösung von Wasserstoffhyperoxyd. Beschreibung des Verbrennungs- u. Absorptionsapparates, sowie des Verfahrens bei festen oder flüssigen schwer-, sowie bei flüssigen leichtflüchtigen Körpern. Specielles Verfahren bei der Analyse von Jodverbindungen, bei welchen auch Jodkaliumlösung als Absorptionsflüssigkeit angewendet werden kann. Apparat für diesen Fall. Beleganalysen. Specielles Verfahren bei Bromverbindungen, Beleganalysen. Specielles Verfahren bei Chlorverbindungen, Beleganalysen. Einige Erfahrungen über die Kalkmethode zur Bestimmung der Halogene. Über die Anwendbarkeit der Verbrennungsmethode zur Bestimmung des Schwefels organischer Körper, Carl Zulkowsky u. Carl Lepéz. 537—558.

Harnstoff: s. Allyl-Dibrompropyl-Brompropylen-Harnstoff.

Helichrysin: Vorkommen in dem Blütenköpfchen von gelbblühenden Helichrysumarten (bes. *Helichrysum bracteatum*) Darst. Eig. Sitz d. Pigments u. zw. in den jüngeren Blättchen als Inhaltsstoff der Zellen an das Plasma gebunden, in den älteren in den Zellenmembranen abgelagert, wahrscheinl. chinonartige Natur desselb. Rosoll Alexander. 94—98.

Hemialbumose oder **Propepton:** Untersuchungen über dieselbe. Historisches. Zwecke der Untersuchung. Ausgangsmateriale. Fractionirte Untersuchung der Essigsäure-Kochsalzfällung, nach dem Ausziehen mit Alkohol verschiedener Stärke, polarimetrische Bestimmungen, Nachweis, dass die Hemialbumose Säureverbindungen gibt. Säurehemialbumosen. Darst. Cautelen Essigsäurehemialbumose. Darst. Eig. Zus. Salzsäurehemialbumose. Darst. Eig. Zus. Verhalten nicht dialysirter Lösungen. Maximal-Säurebindungsvermögen. Nachweis, dass hier kaum Verbindungen nach constanten Gewichtsverhältnissen vorliegen, sondern, dass die Hemialbumose die Eig. besitzt, verschiedene Säuremengen bis zu einer gewissen Maximalgrenze anzuziehen u. in lockerer Weise chemisch zu binden. Verhalten der Lösungen zu NaCl. Verhalten beim Erhitzen. Einwirkg. von Metallsalzen auf die Lösungen der Salzsäurehemialbumose. Schwefelsäurehemialbumose. Darst. Eig. Zus. Verbindungen mit Phosphorsäure und Milchsäure. Nichteinwirkung von Kohlensäure, abweichendes Verhalten der Salpetersäure. Reine Hemialbumose. Darst. Eig. Verhalten zu Alkalien. Fähigkeit, sich mit letzteren zu verbinden. Verhalten der reinen Hemialbumose gegen NaCl u. gegen Metallsalze. Zus. der reinen Hemialbumose. Übereinstimmung mit der Zusammensetzung von Fibrin. Daraus und aus der Überein-

stimmung der charakteristischen Reactionen derselben mit denen des genuinen Eiweisses der Schluss, dass bei der Bildung der Hemialbumose eine Spaltung des Eiweissmoleküls nicht stattgefunden habe. Resumé, Robert Herth. 266—327.

Hexabromdiresorcin (unrein): Bildg. beim Erwärmen von Decabromdiresorcin auf 185°, Rudolf Benedikt u. Paul Julius. 180.

Hexabromdiresorcinbrom: s. Decabromdiresorcin.

Hexäthylquercetin: Bildg. b. d. Einwirkg. v. Kali u. Jodäthyl auf Quercetin im geschlossenen Rohre bei 100°, Reinigung, Ausbeute. Moleculare Verbindungen mit Kalium-Baryum-Calciumhydroxyd. Zersetzung durch alkohol. Kali bei 140—150°, wobei neben anderen nicht definirten Producten (vielleicht äthylirtes Phloroglucin) vornehmlich Diäthylprotokatechusäure (Eig. Zus. Salze: Baryum, Calcium, Natrium, Äthyläther) entsteht, Identificirung mit synthetischer Säure. Aus der Ausbeute zu schliessen, dass im Quercetin zwei Protokatechusäuremoleküle präformirt sind. Einwirkung von Essigsäureanhydrid und Natriumacetat auf Hexäthylquercetin, Bildg. v. Diacetylhexäthylquercetin. J. Herzig, 75—83, 87.

Hexamethylquercetin: Bildg. b. d. Einwirkg. von Kali und Jodmethyl auf Quercetin. Eig. Zus. Moleculare Kaliverbindung. Bei Einwirkg. v. Kali in höherer Temp. Bildg. v. Dimethylprotokatechusäure. Eig. (vielleicht neben Phloroglucinderivaten). Einwirkg. von Essigsäureanhydrid u. Natriumacetat, Bildg. v. Diacetylhexamethylquercetin. Eig. Zus. J. Herzig. 83—87.

Hexanitrodiresorcin: Darst. Eig. Zus. Rudolf Benedikt u. Paul Julius. 178—179.

δ-Hexaoxydiphenyl: Darst. aus Hydrochinon in der Natronschmelze. Reinigung. Eig. Zus. Acetylproduct, L. Barth u. J. Schreder. 589—591, 597—600.

Hippursäure: Über die Einwirkg. von Phenol u. Schwefelsäure auf dieselbe. Beschreibung des Verfahrens, Bildung einer schön krystallisirenden Substanz v. saurerem Charakter, vielleicht Sulfophenylglycocoll, Darst. Eig. Zus. kryst. Best. Salze (Silber, Baryum, Kupfer, Kalium). Verhalten der Säure beim Erhitzen. Bildg. v. Phenol. Einwirkg. v. Königswasser. Bildung einer neuen gelben krystallinischen Substanz. Eig. Constatirung, dass Phenol u. Hippursäure bei Gegenwart v. Wasser allein im geschlossenen Rohre nicht auf einander wirken, Josef Zehenter. 332—338.

Homohydrocinchoninsäure: Bildg. b. d. Einwirkg. v. Ätzkali in d. Wärme auf das Anhydrid der Methyltetrahydrocinchoninsäure. Darst. Eig. Zus. Salzsäureverbindung. Krystallform der letzteren. Jodmethylverbindung. Krystallform. Aus dieser durch Silberoxyd eine Methylhomohydrocinchoninsäure. Eig. Zus. Analogien. Theoretisches. Einwirkg. v. Schwefelsäure auf Homohydrocinchoninsäure, Bildg. einer Lepidinsulfosäure unter Kohlensäureabspaltung u. Oxydation. Eig. Zus. daraus

mit schmelzendem Kali, wahrscheinlich Oxylepidin. Theoretisches, H. Weidel u. K. Hazura. 640—655.

Homohydrocinchoninsäure: Salzsaure. Kryst. Best. A. Brezina. 649.

— Jodmethylverbindg. Kryst. Best. A. Brezina. 650.

Hydrochelidonsäure (Ätheranhydrid einer Dioxypimelinsäure): Darst. b. d. Reduction von Chelidonsäure mittelst Zink und Essigsäure (neben wenig CO_2 u. Spuren v. Aceton als Nebenproducten). Reinigung, Eig. Zus. Salze (Zink, Kryst. Best. Calcium, Silber, Kupfer, Blei). Die Säure gibt die Jodoformreaction nicht, während Chelidonsäure u. Xanthochelidonsäure sie zeigen. Oxydation der Hydrochelidonsäure mittelst Chamäleon in alkalischer Lösung, Bildg. v. Oxalsäure, Bernsteinsäure, Kohlensäure u. Wasser. Reduction d. Hydrochelidonsäure mit HJ, Bildg. geringer Mengen von petroleumartig riechendem Kohlenwasserstoff; hauptsächlich aber von (normaler) Pimelinsäure. Constitution, L. Haitinger u. Ad. Lieben. 353—359, 364—365.

Hydrochelidonsaures Zink: Kryst. Best. v. Zepharovich. 355—356.

Hydrochinon: Über einige gemischte Äther desselben. Einleitung. Ausgangsmateriale bildete Monomethylhydrochinon, das mit dem betr. Alkylkaliumsulfat u. Ätzkali (1:1:1) erhitzt wurde, worauf der erzeugte Äther mit Wasserdämpfen abgetrieben wurde. So wurden dargestellt: Methyläthylhydrochinon, Reinigung, Eig. Zus., Methylpropylhydrochinon, Reinigung, Eig. Zus., Methylisobutylhydrochinon. Reinigung, Eig. Zus. Franz Fiala, 232—235.

— Acetonverbindung desselben (s. auch Acetonhydrochinon), J. Habermann. 329—331.

— Über die in der Natronschmelze daraus entstehenden Körper. Beschreibung der Reaction, Ausbeute, Trennung der einzelnen Körper. Oxyhydrochinon. Eig. Zus. Krystallform. Acetylproduct, Darst. Eig. Essigsäurebest. Einwirkg. v. Brom, Bildg. v. Tribromoxychinon, Darst. Eig. Zus. Einwirkg. v. Schwefelsäure auf Oxyhydrochinon, Bildg. einer nicht rein zu isolirenden Sulfosäure, welche in der Kalischmelze krystallisirte Producte liefert. Einwirkg. v. Salpetersäure auf Oxyhydrochinon. Bildg. v. Oxychinhydron, Darst. Eig. Zus. Erörterung der Stellungsfrage, der isomeren Trioxybenzole, der Gallussäure, Pyrogallocarbonsäure. δ-Hexaoxydiphenyl. Darst. Reinigung. Eig. Zus. Acetylproduct. Dihydrochinon, Darst. Eig. Zus. Umwandlung in das betr. Chinhydron, Darst. mittelst mässig concentr. Eisenchloridlösung in der Kälte. Eig. Zus. Dichinon, Darst. aus Dihydrochinon in siedender concentr. Lösung mittelst Überschusses v. Eisenchlorid. Eig. Zus. Abscheidung des nicht in die Reaction eingetretenen Hydrochinons aus der ursprüngl. Lösung der Schmelze. Bemerkungen über den schwerlöslichen, äusserst luftempfindlichen Körper der bei der Hydrochinonnatronschmelze entsteht und beim Versetzen des Rückstandes des ätherischen Auszuges mit Wasser sich ausscheidet. Wahrscheinlichkeit, dass bei seiner Bildung mindestens drei Mol. Hydrochinon (unter

theilweiser Hydroxylirung) betheiligt sein müssen, L. Barth u. J. Schreder. 589—604.

Hydroxanthochelidonsäure (Trioxypimelinsäure): Bildg. b. d. Reduction der Xanthochelidonsäure durch Natriumamalgam (neben Oxalsäure). Reinigung. Eig. Silbersalz. Einwirkg. e. Jodwasserstoff auf Hydroxanthochelidonsäure, Bildg. v. etwas petroleumartig riechendem Kohlenwasserstoff, hauptsächlich aber von (normaler) Pimelinsäure. Constitution der Hydroxanthochelidonsäure. L. Haitinger u. Ad. Lieben. 360—362, 364—365.

I.

Isobutyl-Isopropyl-Äthylenglycol: Darst. aus Isovaler- und Isobutyraldehyd b. d. Einwirkg. v. alkohol. Kali od. Natriumamalgam. Eig. Wilhelm Fossek. 119—120.

Isobutylnaphtalin: Über dasselbe. (Vorläufige Mittheilung.) Einleitung. Zweck der Darstellung. Verfahren v. Friedel u. Craft's, aus Naphtalin, Isobutylchlorid u. Chloraluminium. Neben Isobutylnaphtalin entstehen wahrscheinl. α—α-, α—β- u. Iso-Dinaphtyl. Eig. d. Isobutylnaphtalins. Pikrinsäureverbindung. Schlussbemerkungen, Rudolf Wegscheider. 236—240.

Isobutyraldehyd: Einwirkg. v. Phosphortrichlorid auf denselben. Bildg. einer phosphorhältigen Säure. Eig. Zus. Baryumsalz, Wilhelm Fossek. 121—122.

Isodinaphtyl: Nebenproduct bei der Darstellung v. Isobutylnaphtalin nach der Methode von Friedel u. Crafts, Rudolf Wegscheider. 238.

Isonicotinsäure: Bildg. beim Erhitzen der Lutidinsäure aus α-Methyläthylpyridin (Thierölcollidin), H. Weidel u. B. Pick. 661.

Isovaleraldehyd: Einwirkg. v. Phosphortrichlorid auf denselben. Bildg. einer phosphorhältigen neuen Säure. Eig. Zus. Isomerie mit Guthrie's „Amyloxydphosphorsäure", Wilhelm Fossek. 121—123.

J.

Jod: Bestimmung desselben in organ. Substanzen. s. Halogene.

Jodchelidammsäure: s. Chelidammsäure.

K.

Kobaltsalze, basische: *a)* Sulfat. Darst. Eig. Zus. Verhalt. beim Erhitzen, schliesslich Übergang in das basische Anhydrosalz. *b)* Nitrat. Darst. Eig. Zus. *c)* Chlorid. Darst. Eig. Zus. J. Habermann. 442—445.

Kohlensäure: Product der Einwirkg. v. Kupferoxydhydrat auf Galactose, Milchzucker, Maltose, Sorbin, J. Habermann u. M. Hönig. 210, 212—213.

Krystallform von: Homohydrocinchoninsäure, salzsaure 649, Homohydrocinchoninsäure-Jodmethylverbindung 650 (A. Brezina), Hydrochelidonsaures Zink 355 (v. Zepharovich), Oxyhydrochinon 592 (A. Brezina), Oxyisoamylphosphinsäure 629—630, Oxyisobutylphosphinsäure 641—642 (v. Zepharovich), Pimelinsäure (normaler) 359 (V. v. Lang), Tetrahydrocinchoninsäure, salzsaure 645—646 (A. Brezina).

Kupfersalze, basische: *a)* Sulfat. Darst. Eig. Zus. Verhalten beim Trocknen und Erhitzen, schliessl. Übergang in ganz wasserfreies Salz, auf das der Brochantit mancher Fundorte zurückzuführen sein wird. *b)* Nitrat. Darst. Eig. Zus. *c)* Chlorid (Oxychlorid). Darst. Eig. Zus. J. Habermann. 435—440.

Kynurensäure: Untersuchungen über dieselbe (II. Abhandlung). Oxydation der Kynurensäure mittelst Kaliumpermanganats. Bild. v. Kynursäure (identisch erkannt mit Carbostyrilsäure). Ausbeute, Trennung von nicht oxydirter Kynurensäure. Eig. Zus. Salze der Kynursäure. Zersetzung ders. durch Wasser u. verd. Salzsäure. Bild. v. Oxalsäure u. Orthoamidobenzoësäure. Synthese derselben aus den genannten Componenten. Schlussfolgerungen, M. Kretschy. 16—32.

Kynursäure: Bild. b. d. Oxydation der Kynurensäure u. des Kynurins mittelst Kaliumpermanganat. Ausbeute. Darst. Eig. Zus. Salze (Ammon neutral, Baryum sauer u. neutral, Calcium neutral, Kupfer basisch). Veränderung der Kynursäure beim Erhitzen. Zersetzung derselben durch Wasser u. verd. Salzsäure. Bildg. v. Oxalsäure u. Orthoamidobenzoësäure, Synthese derselben aus diesen beiden Componenten durch Zusammenschmelzen unter Wasserabspaltung. Darnach ist Kynursäure Oxalyl-Orthoamidobenzoësäure u. identisch mit Carbostyrilsäure, M. Kretschy. 16—32.

L.

Lanthan: Trennung der Erden desselben von Cer, Didym und den Ytterniterden, Carl Auer v. Welsbach. 508—522.

Lepidinsulfosäure: Bildg. b. d. Einwirkg. v. Schwefelsäure auf Homohydrocinchoninsäure (unter Kohlensäureabspaltung und Oxydation). Eig. Zus. Einwirkg. v. schmelzendem Kali. Bildg. eines bas. Öls, wahrscheinl. Oxylepidin. Theoretisches, H. Weidel u. K. Hazura. 652—655.

Lichtstrahlen: Über den Gang derselben durch Glasröhren, die mit Flüssigkeit gefüllt sind und eine darauf sich gründende Methode, den Brechungsexponenten condensirter Gase zu bestimmen (s. auch Brechungsexponenten), J. Dechant. 615—626.

Lutidine isomere aus der zwischen 170 u. 180° siedenden Fraction des Thieröls. Trennung durch fractionirte Krystallisation der Platindoppelverbindungen, H. Weidel u. B. Pick. 656—658, 662, 666.

Lutidinsäure: Bildg. b. d. Oxydation des Methyläthylpyridins (Thieröl-collidins) mittelst Kaliumpermanganat. Eig. Zus. Überführung b. Erhitzen unter Kohlensäureabspaltung in Isonicotinsäure, daraus Constitution des betr. Collidins, H. Weidel u. B. Pick. 660—662.

M.

Maltose: Gewinnung, Einwirkg. v. Kupferoxyhydrat, Bildg. v. Kohlensäure. Ameisensäure, Glycolsäure. Milchsäure etc. J. Habermann u. M. Hönig. 212.

Mannit: Nachweis, dass Kupferoxyhydrat weder in neutraler, noch in alkalischer Lösung darauf einwirkt, J. Habermann u. M. Hönig. 215.

Metaoxychinolin: s. *m*-Oychinolin.

Methyläthylhydrochinon: Darst. Reinigung. Eig. Zus. Franz Fiala. 232—234.

α-Methyläthylpyridin (Thierölcollidin): Abscheidung, Trennung v. anderen Basen. Eig. Zus. Salze u. Doppelverbindungen dess., sämmtlich unkrystallisirt. Oxydation, Bildg. v. Lutidinsäure (Identificirung) aus letzterer Säure beim Erhitzen unter Kohlensäureabspaltung. Isonicotinsäure, daraus Constitution. Vergleichung dieses Thierölcollidins mit anderen bekannten Isomeren (Tabelle), grösste Ähnlichkeit mit dem als β-Collidin bezeichneten v. Oechsner de Coninck aus Cinchonin u. Strychnin erhaltenen, welches bei der Oxydation die der Lutidinsäure isomere Cinchomeronsäure liefert, also auch ein Methyläthylpyridin ist, H. Weidel u. B. Pick. 656—666.

Methyläthylresorcin: Darst. Eig. Zus. Gustav Spitz. 489.

Methylhomohydrocinchoninsäure: Bildg. aus der Jodmethylverbindg. der Homohydrocinchoninsäure durch Silberoxyd. Darst. Eig. Zus. H. Weidel u. K. Hazura. 650—651.

Methylisoamylresorcin: Darst. Eig. Gustav Spitz. 490.

Methylisobutylhydrochinon: Darst. Reinigung. Eig. Zus. Franz Fiala. 232—233, 235.

Methylisobutylresorcin: Darst. Eig. Zus. Gustav Spitz. 490.

Methyl-Isopropyl-Äthylenglycol: Darst. aus Acet- u. Isobutyraldehyd bei der Einwirkg. v. alkohol. Kali od. v. Natriumamalgam. Eig. Wilhelm Fossek. 119—120.

Methylnonylacetoxim: Darst. aus Methylnonylketon u. Hydroxylamin bei 100°. Reinigung. Eig. Zus, Eduard Spiegler. 241—242.

Methylphenanthrolin: Über dasselbe. Darst. aus Toluylendiamin, Nitrobenzol, Glycerin u. Schwefelsäure, Trennung von einer mitgebildeten, in Wasser unlöslichen, nicht näher untersuchten Base. Reinigung. Zus. Hydrat des Methylphenanthrolins. Salze desselben (Chlorhydrat, basi-

sches, Chromat, Platindoppelsalz, Pikrinsäureverbindung). Oxydation des Methylphenanthrolins mit Chromsäure u. Schwefelsäure. In sehr verd. Lösung bildet sich nur etwas Chinolinsäure, in concentr. aber die zu erwartende Phenanthrolincarbonsäure. Reinigung. Eig. Zus. Salze (Calcium), Destillation des Kalksalzes, Bildg. v. Phenanthrolin. Constitution des Methylphenanthrolins u. d. Phenanthrolincarbonsäure. Zd. H. Skraup u. O. W. Fischer. 523—530.

Methylpropylhydrochinon: Darst. Reinigung, Eig. Zus. Franz Fiala. 232—234.

Methylpropylresorcin: Darst. Eig. Zus. Gustav Spitz. 489.

Methyltetrahydrocinchoninsäure: Anhydrid derselben, Darst. Eig. Zus. Einwirkg. v. Salzsäure, Bildg. v. Tetrahydrocinchoninsäure. Einwirkg. v. Kali, Bildg. v. Homohydrocinchoninsäure. H. Weidel u. K. Hazura. 643—646.

Milchsäure: Product der Einwirkg. v. Kupferoxydhydrat auf Galactose, Milchzucker, Maltose, J. Habermann u. M. Hönig. 210—212.

Milchzucker: Einwirkg. v. Kupferoxydhydrat, Bildg. v. Kohlensäure, Ameisensäure, Glycolsäure, Milchsäure neben einer nicht charakterisirten, nicht flüchtigen Säure, J. Habermann u. M. Hönig. 212.

Monochloracetal: Bildg. aus Dichloräther u. Natriumoxalat neben Monochloraldehyd. Bildg. b. Stehen einer alkohol. Lösung v. Monochloraldehyd, schneller b. Erhitzen derselben. Umwandlung des Monochloracetals in Dichloräther durch HCl. Bildg. d. Monochloracetals b. d. Einwirkg. v. Wasser u. Ammoniak auf Dichloräther neben Alkohol, Salmiak u. basischen Körpern, Konrad Natterer. 493—495, 497—499, 506—507.

Monochloraldehyd: Nachweis, dass derselbe kein Dissociationsproduct des Dichloräthers ist u. sich mit Chloräthyl unter keinen Umständen zu Dichloräther vereinigt, dass er dagegen entsteht, wenn man Dichloräther mit Natriumoxalat auf 110—120° erhitzt. Überführung des Monochloraldehyds in Dichloräther, indem das Alkoholat des ersteren mit HCl behandelt wird, während, wenn die Lösung von Monochloraldehyd in Alkohol durch längere Zeit stehen gelassen wird, Monochloracetal entsteht. Einwirkg. v. Wasser u. Baryumcarbonat in der Wärme, Bildg. eines syrupartigen Körpers, der aber nicht der erwartete Oxyaldehyd war. Bildg. der Ammoniakverbindg. des Monochloraldehyds, bei der Einwirkg. v. wässrigem Ammoniak auf Dichloräther. Einwirkg. v. alkohol. Ammoniak auf Monochloraldehyd, Bildg. des basischen amorphen Körpers, der bei der gleichen Reaction auch aus Dichloräther entsteht, Konrad Natterer. 492—497, 500, 505—507.

Morin: Über dasselbe. Behandlung von in Eisessig suspendirtem Morin mit Salpetersäure, Verdünnen mit Wasser u. Zusatz v. Barythydrat. Fällung von Baryumoxalat, von amorphen Nebenproducten u. geringen Mengen eines Nitroproductes. Aus dem Filtrate wird, nach Entfernung des überschüssigen Baryts mittelst Schwefelsäure, durch Äther assymetri-

sche Resorcylsäure ausgezogen; da nach den bisherigen Angaben Morin durch Wasserstoffaufnahme glatt in 2 Mol. Phloroglucin übergehen soll, aus dem Resorcylsäure liefernden Bestandtheile des Morins aber Phloroglucin nicht entstehen kann, so muss der die assymetrische Resorcylsäure liefernde Bestandtheil des Morins bisher übersehen worden sein, R. Benedikt u. K. Hazura. 63—64.

Morin: Über dasselbe (I). Historisches. Gewinnung v. Morin. Verhalten gegen schmelzendes Ätzkali. Bildg. v. Phloroglucin u. Resorcin. Einwirkg. v. Natriumamalgam auf Morin. Bildg. v. Phloroglucin und einer amorphen Säure, die bei der Destillation Resorcin liefert. Vergeblicher Versuch, das Isomorin von Hlasiwetz u. Pfaundler zu erhalten. Oxydation des Morins mit Salpetersäure, Bildg. v. β-Resorcylsäure neben etwas Oxalsäure und Nitroproduct. Formel des Morins (nachdem die v. Hlasiwetz u. Pfaundler nicht mehr aufrechterhalten werden konnte) $C_{13}H_8O_6$, wahrscheinliche Isomerie des Maclurins damit, Rudolf Benedikt u. Carl Hazura. 165—176.

— Über dasselbe (II). Darst. von Substitutionsproducten zur Entscheidung über die Formel. Bromderivate. Darst. durch Bromiren in alkohol. Lösung. Bildg. von etwas Tribromphloroglucin, während als Hauptproduct ein schwer lösliches Bromproduct sich abscheidet, das nach passendem Reinigen sich als Monoäthyläther des Tetrabrommorins erwies. Eig. Zus. Zersetzung mit Zinnchlorür u. HCl, Abscheidung des Tetrabrommorins. Eig. Zus. Letzteres entsteht auch aus dem Äther beim Erhitzen desselben mit conc. HCl im Rohre bei 100°. Morinsulfosäure, Bildg. b. d. Einwirkg. von engl. Schwefelsäure auf trockenes Morin bei 100°. Reinigung. Eig. Zus. Salze (Kalium, Baryum). Morinsulfosäure, in heisser wässriger Lösung mit überschüssigem Brom behandelt, gibt Tribromphloroglucin, das Baryumsalz gibt beim Nitriren Trinitrophloroglucin (Baryumsalz). Aus diesen Substitutionsproducten wird die Formel des Morins $C_{15}H_{10}O_7$ abgeleitet, Rudolf Benedikt u. Carl Hazura. 667—673.

— **(mono) sulfosäure:** Bildg. b. d. Einwirkg. v. englischer Schwefelsäure auf Morin bei 100°. Darst. Eig. Zus. Salze (Kalium, Baryum, neutral u. basisch). Einwirkg. v. überschüssigem Brom auf die heisse wässrige Lösung. Bildg. v. Tribromphloroglucin. Einwirkg. v. Salpetersäure auf das Baryumsalz, Bildg. v. Trinitrophloroglucin (Baryumverbindg), Rudolf Benedikt und Carl Hazura. 670—673.

Myristoxim: Aus Myriston und Hydroxylamin bei 100°. Darst. Eig. Zus. Eduard Spiegler. 242—243.

N.

Naphtalin: s. Isobutylnaphtalin.

Nickelsalze, basische: *a)* Sulfat, Darst. Eig. Verhalten beim Erhitzen. Zus. *b)* Nitrat. Darst. Eig. Zus. *c)* Chlorid. Darst. Eig. J. Habermann. 440—442.

Nitroresorcinäther: Bildg. b. d. Behandlung v. Nitroresorcin mit Schwefelsäure durch kurze Zeit (neben Sulfosäure). Darst. Eig. Zus. Salze, Baryum, neutral u. sauer. Verhalten gegen Salpetersäure, Bildg. v. Trinitroresorcin (neben anderen Producten). Daraus Beweis, dass der Äther noch ein Benzol- u. kein Diphenylderivat ist, Carl Hazura u. Paul Julius. 188—191.

O.

Octacetylquercetin: Bildg. b. d. Einwirkg. v. Essigsäureanhydrid u. Natriumacetat auf Quercetin. Eig. Zus. J. Herzig. 88—92.

Orcin: Verhalten beim Schmelzen desselben mit Natriumnitrit u. beim Schmelzen mit salpetersaurem Harnstoff, R. Benedikt u. P. Julius. 535.

— u. **Benzoësäure:** Farbstoff daraus, s. Benzoësäure.

Oxalsäure: Bildg. b. d. Zersetzung der Kynursäure durch Wasser u. Salzsäure neben Orthoamidobenzoësäure, M. Kretschy. 27—29.

— Bildg. beim Erhitzen von Chelidonsäure mit Basen neben Aceton beim Stehen von xanthochelidonsaurem Blei, schneller beim Erhitzen desselben im feuchten Zustande; ferner b. d. Oxydation von Hydrochelidonsäure mittelst Kaliumpermanganat (neben Bernsteinsäure); bei der Reduction der Xanthochelidonsäure mittelst Natriumamalgams (neben Hydroxanthochelidonsäure), L. Haitinger u. Ad. Lieben. 345—347, 349—350, 357—358, 360—361.

— Bildg. b. d. Einwirkg. v. überschüssigem Kali, von Brom od. Chlor, von Baryt- od. Kalkwasser auf Chelidonsäure, Jos. Ud. Lerch. 373 bis 375.

Oxalyl-ortho-amidobenzoësäure: Identisch mit Kynursäure (s. diese).

Oxycamphoronsäure: Bildg. neben einer Isomeren u. einer flüchtigen chlorhältigen Säure b. d. Behandlung von Camphoronsäure mit Königswasser, J. Kachler u. F. V. Spitzer. 415—416.

Oxychinhydron: Bildg. b. d. Einwirkg. v. Salpetersäure auf Oxyhydrochinon. Darst. Eig. Zus. L. Barth u. J. Schreder. 595—596.

β-Oxychinolin: Aus β-Amidochinolin. Eig. Wahrscheinlich nicht identisch mit Skraup's Metaoxychinolin, Zd. K. Skraup. 533.

***m*-Oxychinolin:** Eig. wahrscheinl. nicht identisch mit β-Oxychinolin aus β-Amidochinolin, Zd. H. Skraup. 533

Oxychinon: Dreifach gebromtes, s. Tribromoxychinon.

Oxyhydrochinon: Darst. Eig. Zus. Krystallform, Acetylproduct. Einwirkg. v. Brom, Bildg. v. Tribromoxychinon, Einwirkg. v. Schwefelsäure, Bildg. einer nicht krystallisirten Sulfosäure, die auch amorphe Salze, aber beim Verschmelzen mit Kali krystallisirende Producte gibt. Einwirkg. v. Salpetersäure, Bildg. v. Oxychinhydron, L. Barth u. J. Schreder. 589—596.

— Kryst. Best. A. Brezina. 592.

Oxyisoamylphosphinsäure: Darst. Eig. Zus. Krystallform, Widerstandsfähigkeit gegen Salpetersäure u. Königswasser, sowie gegen wässriges Kali. Leichte Angreifbarkeit durch schmelzendes Kali (Bildg. v. Phosphorsäure) u. v. Kaliumpermanganat, Bild. v. Aldehyd u. phosphoriger Säure, die sofort zu Phosphorsäure oxydirt wird. Säure ist zweibasisch. Salze (Baryum sauer, neutral, Calcium, Silber, Blei, Ammon). Einwirkg. v. Phosphorpentachlorid, Nachweis, dass ein gechlortes Product entsteht, welches drei Hydroxyle der Oxyphosphinsäure durch Chlor ersetzt hat. Eig. Zus. Einwirkg. v. Wasser auf das gechlorte Product, Bildg. einer gechlorten Säure. Trockene Destillation der Oxyphosphinsäure. Es destillirt Valeraldehyd ab, es entwickelt sich Phosphorwasserstoff u. es hinterbleibt Phosphorsäure. Letztere beide verdanken ihre Entstehung der phosphorigen Säure, die beim Erhitzen in diese Bestandtheile zerfällt. Constitution der Oxyisoamylphosphinsäure u. der Oxyphosphinsäuren überhaupt. Sie können betrachtet werden als Phosphorsäuren, in denen ein Hydroxyl durch einen dem Aldehyd, aus dem sie entstanden sind, im C-Gehalte entsprechenden Alkoholrest, in diesem Falle also $—C_5H_{10}(OH)$ ersetzt ist, oder, was gleich bedeutend, als Phosphorige Säure, in welcher der eine an P gebundene Wasserstoff durch den betreffenden Alkoholrest ersetzt ist. Vergleiche, Theoretisches, Wilhelm Fossek. 629—641.

— Kryst. Best. v. Zepharovich. 629—630.

Oxyisobutylphosphinsäure: Darst. Eig. Zus. Krystallform. Baryumsalze. Analoges Verhalten derselben bei versch. Reactionen mit der Oxyisoamylphosphinsäure (s. diese), Wilhelm Fossek. 641—642.

— Kryst. Best. v. Zepharovich. 641—642.

Oxylepidin (?): Bildg. b. d. Einwirkg. v. schmelzendem Kali auf Lepidinsulfosäure, H. Weidel u. K. Hazura. 654.

Oxyphosphinsäuren: Über dieselben. Nachweis, dass sich Aldehyde mit Phosphortrichlorid zu öligen Verbindungen vereinigen, die durch Wasser unter Bildung phosphorhältiger Säuren zerlegt werden. Diese stehen den durch Oxydation der Phosphine erhaltenen Phosphinsäuren sehr nahe, enthalten aber ein Atom Sauerstoff mehr im Molekül, daher sie als Oxyphosphinsäuren bezeichnet werden. Darstellung der Oxyphosphinsäuren aus vier Mol. Aldehyd u. ein Mol. PCl_3 bei guter Kühlung. Das herausfallende dicke Öl ist sehr zersetzlich, wird in viel Wasser gegossen. Trennung in zwei Schichten, die obere enthält Aldehyd mit geringen Mengen eines Condensationsproductes, die untere wässrig, neben HCl die Oxyphosphinsäure. Diese Säuren sind weiss, krystallinisch. Ausbeute. Sie sind nicht flüchtig mit Wasserdämpfen, beständig, stark sauer, reduciren nicht ammoniakal. Silber- u. Fehling'sche Lösung. Oxyisoamylphosphinsäure. Darst. Eig. Zus. Krystallform. Widerstandsfähigkeit gegen Salpetersäure u. Königswasser (Ähnlichkeit mit Hofmann's Phosphinsäuren), leichte Angreifbarkeit durch schmelzendes Kali u. Kaliumpermanganat. Die Säure ist zweibasisch.

Salze (Baryum sauer, neutral, Calcium, Silber, Blei, Ammon). Einwirkg. v. Phosphorpentachlorid, Nachweis, dass ein gechlortes Product entsteht, welches drei Hydroxyle der Oxyphosphinsäure durch Chlor ersetzt hat. Eig. Zus. Einwirkg. v. Wasser auf das gechlorte Product, Bildung einer chlorhaltigen Säure. Behandlung der Oxyphosphinsäure mit Kalilauge und Oxydation mit Kaliumpermanganat. Von ersterem Reagens wird die Säure nicht angegriffen, von letzterem sehr leicht zerlegt, indem Valeraldehyd u. phosphorige Säure abgeschieden, letztere jedoch sofort zu Phosphorsäure oxydirt wird. Trockene Destillation. Es destillirt Valeraldehyd, es entweicht Phosphorwasserstoff u. es hinterbleibt Phosphorsäure, letztere beiden der phosphorigen Säure beim Erhitzen ihre Entstehung verdankend. Constitution der Oxyisoamylphosphinsäure u. der Oxyphosphinsäuren überhaupt. Sie sind als Phosphorsäuren zu betrachten, in welchen ein Hydroxyl durch einen dem Aldehyd, aus dem sie entstehen, im C-Gehalte entsprechenden Alkoholrest, in diesem Falle durch $-C_5H_{10}(OH)$, ersetzt ist. Vergleiche. Theoretisches. Oxyisobutylphosphinsäure. Darst. Eig. Zus. Krystallform. Baryumsalze sauer u. neutral. Analoges Verhalten derselben bei Reactionen, mit dem der früher beschriebenen Säure, Wilhelm Fossek. 627—642.

Oxypyridin: Bildg. b. Abdampfen des b. d. trockenen Destillation der Chelidonsäure übergehenden, bald erstarrenden Liquidums (Pyrokoman) mit Ammoniak, L. Haitinger u. Ad. Lieben. 363.

— s. Chelamid.

Oxypyridindicarbonsäure: s. Chelidammsäure.

P.

Paraoxybenzaldehyd u. Phenol liefern bei Einwirkung v. Essigsäure u. Schwefelsäure neben verschied. nicht rein darzustellenden Körpern eine Substanz $C_{26}H_{20}O_6$, Auron genannt (identisch (?) mit der Substanz aus Salicylaldehyd. Darst. Eig. Zus. Carl Zulkowsky. 115—117.

Pentabromaceton: Bildg. b. d. Einwirkg. v. Brom auf Chelidonsäure (neben Oxalsäure), Jos. Ud. Lerch. 375.

Pezizin: Farbstoff von Peziza aurantia u. convexula, der in sehr kleinen Tröpfchen an eine ölartige Substanz gebunden im Plasma der Paraphysen gelöst vorkommt. Eig. Alexander Rosoll. 99—100.

Pflanze: Beiträge zur Histochemie derselben. Einleitung. I. Helichrysin, dargestellt aus den Blüthenköpfchen von Helichrysum bracteatum. Darst. Eig. Sitz des Pigments, wahrscheinl. chinonartige Natur desselben. II. Pilzfarbstoffe. Pezizin in Peziza aurantia u. convexula. Sitz des Pigments. Eig. Farbstoff v. Panus stypticus. Eig. III. Über den directen Nachweis des Saponins im Gewebe der Pflanze durch die Schwefelsäurereaction. Sitz des Saponins in den Geweben. IV. Über den Sitz u. den mikrochemischen Nachweis von Strychnin in den Samen

von Strychnos nux vomica u. Strychnos potatorum. Dasselbe, durch die gewöhnliche Reaction nachgewiesen, ist in dem fetten Öl der Endospermzellen aufgelöst, Alexander Rosoll. 94—107.

Phenanthrensulfeïnresorcin v. Eugen Fischer. Nachweis, dass dasselbe nicht existirt, da nach passender Reinigung das Fischer'sche Präparat sich als schwefelfrei u. identisch mit Resorcinäther erwies, Carl Hazura u. Paul Julius. 192.

Phenanthrolin: Bild. b. d. Destillation des phenanthrolincarbonsauren Natriums mit Ätzkalk, Zd. H. Skraup u. O. W. Fischer. 529—530.

— Eine neue Bildungsweise desselben. Darst. aus β-Amidochinolin, Nitrobenzol, Glycerin u. Schwefelsäure. Eig. Theoretisches. Überführung in β-Oxychinolin, das wahrscheinlich nicht identisch mit Skraup's Metaoxychinolin ist, Zd. H. Skraup. 531—533.

Phenanthrolincarbonsäure: Bildg. b. d. Oxydation des Methylphenanthrolins mit conc. Schwefelsäure u. Chromsäure. Reinigung. Eig. Zus. Calciumsalz. Destillation mit Kalk. Bildg. v. Phenanthrolin. Constitution, Zd. H. Skraup u. O. W. Fischer. 527—530.

Phenol: Über farbige Verbindungen desselben mit aromatischen Aldehyden. Einleitung, Historisches. Salicylaldehyd u. Phenol, Bild. verschiedener Substanzen b. d. Einwirkung v. Eisessig u. Schwefelsäure auf das Gemisch, je nach der relativen Menge der reagirenden Körper. Aurinähnliche Körper werden nur gebildet, wenn Phenol in grossem Überschusse vorhanden. Die einzige aus den Reactionsproducten rein darzustellende Verbindung hat die Formel $C_{26}H_{20}O_6$. Darst. Eig. Zus. Paraoxybenzaldehyd u. Phenol, unter gleicher Bedingung zur Reaction gebracht, geben ganz analoge (identische?) Producte, wie Salicylaldehyd u. Phenol. Auch hier ist der einzig rein zu gewinnende Körper (Darst. Eig. Zus.) nach $C_{26}H_{20}O_6$ zusammengesetzt. Er wird in beiden Fällen Auron genannt. Nachweis, dass diese Substanz (Auron) nicht im Corallin enthalten sei, wohl aber eine sehr ähnliche, die nach $C_{22}H_{16}O_6$ zusammengesetzt ist. Schlussfolgerungen, Carl Zulkowsky. 108—118.

— u. Schwefelsäure, über die Einwirkung derselben auf Hippursäure (s. auch Hippursäure), Josef Zehenter. 332—338.

Phenylcyanamid: Über die Darstellung desselben. Bisherige Methoden, Kritik derselben. Beste Gewinnung aus Monophenylsulfoharnstoff in stark alkalischer warmer Lösung mit neutralem Bleiacetat versetzt, von ausgeschiedenem Schwefelblei filtrirt u. das Filtrat mit Essigsäure versetzt, wobei das gebildete Phenylcyanamid ausfällt. Eig. Franz Berger. 217—220.

— Über die Einwirkung von Acetamid auf dasselbe. Einleitung. Beschreibung des Versuches. Es bilden sich bei dieser Reaction ein Sublimat (neutrales u. etwas saures Ammoniumcarbonat) und etwas eines flüchtigen Körpers (Aceto- oder Propionitrils?) u. es bleibt ein Rückstand, der sich z. Th. in Wasser, z. Th. in Alkohol löst, z. Th.

in beiden Lösungsmitteln unlöslich ist. *a)* Wässriger Auszug enthält Acetanilid (Eig. Zus.) u. wenig einer öligen, beim Erkalten krystallisirenden Substanz, die nicht näher charakterisirt werden konnte. *b)* Der alkoholische Auszug enthält eine Base $C_{39}H_{37}N_{11}$ oder $C_{39}H_{35}N_{11}$, die durch Einleiten von HCl ausgefällt werden kann. Reinigung, Eig. Zus. Chlorhydrat. Hexabromproduct (Eig. Zus.). Verhalten gegen Essigsäure, Quecksilber- u. Platinchlorid gegen Pikrinsäure, gegen Essigsäureanhydrid u. Natriumacetat, gegen Kaliumnitrit in eisessigsaurer Lösung, gegen Salpetersäure, gegen Kaliumpermanganat. Einwirkung von Salzsäure bei höherer Temp. u. Druck auf die Base, Bildg. v. Anilin, Ammoniak u. v. geringen Mengen eines braunrothen krystallinischen, nicht näher untersuchten Körpers. Der alkoholische Auszug enthält nach dem Abscheiden der genannten Base durch HCl eine zweite basische Verbindg., die nach dem Absättigen mit Soda, Filtriren von NaCl, Eindampfen u. Versetzen mit Wasser erhalten wird. Reinigung. Eig. Zus. Formel $C_{15}H_{16}N_6$, Bildungsgleichung, Chlorhydrat. Verhalten gegen Chromsäure, Silbernitrat, Quecksilberchlorid, Platinchlorid, Salpetersäure. Oxydation mittelst Kaliumpermanganat, Bildg. einer Verbindg. $C_{15}H_{16}N_6O$ (?). Chlorhydrat. *c)* Unlöslicher Rückstand. Eig. — Bemerkung, dass die Reaction einer Verallgemeinerung fähig ist, da Propionamid u. Phenylcyanamid ebenfalls in der eben beschriebenen Weise reagiren, Franz Berger. 451—471.

Phenyl-Isopropyl-Äthylenglycol: Darst. aus Benz- u. Isobutyr-Aldehyd b. d. Einwirkg. v. Alkohol-Kali od. Natriumamalgam. Eig. Wilhelm Fossek. 119—120.

Phenyl-α-Naphtyl-Keton: Darst. Behandlung mit Hydroxylamin, Bildg. der entsprechenden Isonitrosoverbindg. Darst. Eig. Zus. der letzteren, Eduard Spiegler. 199—200.

Phloroglucin: Bildg. desselben b. d. Einwirkg. v. schmelzendem Kali, sowie b. d. Einwirkg. v. Natriumamalgam auf Morin, Rudolf Benedikt u. Carl Hazura. 167—169.

— Stellung der Hydroxyle in demselben, L. Barth u. J. Schreder. 596—598 (Anmerkung).

— s. Tribrom- u. Trinitrophloroglucin.

Phosphortrichlorid: Einwirkung desselben auf Aldehyde (s. auch Aldehyde), Wilhelm Fossek. 121—123.

Picrotoxin: Bemerkungen über dasselbe. Erwiderung auf die Abhandlung v. Ernst Schmidt (Annal. d. Ch. Bd. 222, pag. 313 u. f.), L. Barth u. M. Kretschy. 65—71.

Pilzfarbstoffe: s. Pezizin.

Pimelinsäure (normale): Bildg. b. d. Reduction der Hydrochelidonsäure mittelst HJ (neben etwas petroleumartig riechenden Kohlenwasserstoffs), ebenso bei d. Reduction der Chelidonsäure durch HJ u. der Reduction der Hydroxanthochelidonsäure (Trioxypimelinsäure) durch HJ, L. Haitinger u. Ad. Lieben. 358—360, 362.

Pimelinsäure: Kryst. Best. V. v. Lang. 359.
— s. auch Di- u. Trioxypimelinsäure.
Propepton oder **Hemialbumose:** Untersuchungen über dasselbe (s. auch Hemialbumose), Robert Herth. 266—327.
Propionaldehyd: Einwirkg. v. Phosphortrichlorid auf denselben. Bildg. einer phosphorhältigen neuen Säure. Eig. Wilhelm Fossek. 121, 123.
Propyl, essigsaures: Bildg. b. d. Einwirkg. v. Essigsäureanhydrid auf Propylidendipropyläther, Berthold Schudel. 249—250.
Propylidendiacetat: Bildg. b. d. Einwirkg. von Essigsäureanhydrid auf Propylidendipropyläther, Berthold Schudel. 249—250.
Propylidendipropyläther: Über denselben. Bildg. b. Erhitzen von Propionaldehyd mit Propylalkohol u. Essigsäure im geschlossenen Rohre auf 100°. Trennung von mitgebildeten Nebenproducten, Eig. Zus. Einwirkg. v. Essigsäureanhydrid, Bild. von essigsaurem Propyl u. wahrscheinlich Propylidendiacetat, daraus Beweise für die Constitution des Körpers, Berthold Schudel. 245—250.
Protokatechusäure: s. Dimethyl- u. Diäthylprotokatechusäure.
Pyrogallocarbonsäure: Stellungsfrage der Carboxylgruppe u. der Hydroxyle darin erörtert, L. Barth u. J. Schreder. 596—598 (Anmerkung).
Pyrogallussäure: Stellung der Hydroxyle in derselben, L. Barth u. J. Schreder 596—598 (Anmerkung).
— u. **Benzoësäure:** Farbstoff daraus, s. Benzoësäure.
Pyrokoman v. Ost aus der Komansäure erhalten, identisch mit dem b. d. trockenen Destillation der Chelidonsäure erhaltenen öligen, bald krystallisirenden Körper, L. Haitinger u. Ad. Lieben. 362—363.
Pyrrol: Bildg. b. d. Destillation des amorphen, basischen Körpers, der bei der Einwirkung von Ammoniak u. Wasser auf Dichloräther entsteht (s. diesen), über Zinkstaub, sowie beim Erhitzen desselben basischen Körpers im Vacuum, Konrad Natterer. 507.

Q.

Quarz, platinirter: Darst. Verwendung zur Bestimmung der Halogene organischer Körper, Carl Zulkowsky u. Carl Lepéz. 540.
Quercetin: Studien über dasselbe u. seine Derivate. Historisches. Wassergehalt des Quercetins. Hexäthylquercetin. Bildg. b. d. Einwirkg. v. Ätzkali und Jodäthyl auf Quercetin im Rohre bei 100° neben schmierigen Producten, Reinigung, Zus. Moleculare Verbindg. desselben mit Kalium-Baryum-Calciumhydroxyd. Einwirkg. v. alkohol. Kali auf dasselbe bei 140—150°. Bildg. v. Diäthylprotokatechusäure neben anderen vorderhand nicht zu isolirenden Körpern (vielleicht äthylirtes Phloroglucin). Nach der Ausbeute an der genannten Säure müssen im Quercetin zwei Protokatechusäurereste präformirt sein. Hexamethylquercetin. Darst. Eig. Zus. Additionelle Verbindg. mit Kali, bei höherer Temp.

erzeugt Kali Dimethylprotokatechusäure. Überführung des Hexamethylquercetins mittelst Essigsäureanhydrid u. Natriumacetat in Diacetylhexamethylquercetin. Eig. Zus. u. v. Hexäthylquercetin nach derselben Methode in Diacetylhexäthylquercetin u. d. Quercetins selber in ein Octacetylproduct, Darst. Eig. Zus. Schlussfolgerungen, J. Herzig. 72—93.

R.

Resorcin: Bildg. b. d. Einwirkg. von schmelzendem Kali auf Morin, sowie b. d. Destillation der amorphen Säure, die sich b. d. Einwirkg. von Natriumamalgam auf Morin neben Phloroglucin bildet, Rudolf Benedikt u. Carl Hazura. 167—169.

— Über einige gemischte Äther desselben. Darstellung, Allgemeines Methyläthylresorcin, Eig. Zus. Methylpropylresorcin, Eig. Zus. Methylisobutylresorcin, Eig. Zus. Methylisoamylresorcin. Eig. Gustav Spitz. 488—490.

— Verhalten beim Schmelzen mit Kaliumnitrit, Bildg. v. Resorcinblau (s. dieses). Verhalten beim Schmelzen mit salpetersaurem Harnstoff, Bildg. v. Diazoresorufin, R. Benedikt u. P. Julius. 534—535.

— u. **Benzoësäure:** Farbstoff daraus, s. Benzoësäure.

— u. **Benzoësäureanhydrid:** Farbstoff daraus, s. Benzoësäureanhydrid.

— u. **Salicylsäure:** Farbstoff daraus, s. Salicylsäure.

Resorcinäther: Über dieselben. *a)* Nitroresorcinäther. Bildg. beim Behandeln von Mononitroresorcin mit Schwefelsäure durch kurze Zeit (neben Nitroresorcinsulfosäure). Darst. Eig. Zus. Salze. Baryumsalz, neutrales und saures. Verhalten des Nitroresorcinäthers gegen Salpetersäure, Bildg. v. Trinitroresorcin neben anderen Producten, damit Beweis, dass der Äther ein Benzol- u. kein Diphenylderivat ist. *b)* Neue Bildungsweisen des Resorcinäthers. Beim Versuch, ein Resorcinsulfeïnresorcin (nach Eugen Fischer's Angaben für die Bildung von Phenanthrensulfeïnresorcin) durch Erhitzen von 1 Mol. Resorcindisulfosäure mit 2 Mol. Resorcin zu erhalten, wurde statt dessen nach vollständiger Reinigung des Productes nur Resorcinäther, durch directen Vergleich u. Analyse identisch gefunden mit dem von Barth u. Weidel früher dargestellten und Diresorcinäther $\left(C_6H_4\begin{matrix}-OH \\ -O- \end{matrix}\begin{matrix}OH- \\ \\ \end{matrix}C_6H_4\right)$ genannten Producte. Auch das Fischer'sche Phenanthrensulfeïnresorcin, passend gereinigt, erwies sich schwefelfrei u. identisch mit dem genannten Resorcinäther, Carl Hazura u. Paul Julius. 188—192.

Resorcinblau: Über ein neues. Darst. durch Erhitzen von 1 Mol. Resorcin mit $^1/_2$ Mol. Natriumnitrit auf 130°. Reinigung. (Es bildet sich bei dieser Reaction zuweilen ein zweiter, nicht näher beschriebener Farbstoff, dessen alkohol. Lösung intensiv grüne Fluorescenz zeigt), Eig. Natriumverbindg. Bemerkung, dass Resorcin mit salpetersaurem Harnstoff

Über die Erden des Gadolinits von Ytterby.

Von Dr. **Carl Auer v. Welsbach.**

(Aus dem Universitäts-Laboratorium des Prof. Dr. A. Lieben.)

II. Abhandlung.

(Mit 2 Tafeln.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 20. December 1883.)

Das Spectralverfahren.

Wegen des leichteren Verständnisses dieser Untersuchungen erscheint es zweckmässig, diesen Theil dem mehr chemischen voranzustellen, und wegen des noch grösseren Umfanges des letzteren beide getrennt zu publiciren.

Das wesentlich Neue, das diese Arbeit bietet, ist eine bisher nicht zur Anwendung gebrachte Methode der Lichtgewinnung für Spectralzwecke, bei welcher es möglich ist, ohne irgendwie grössere experimentelle Hülfsmittel, die Empfindlichkeit der spectralanalytischen Prüfung bis zu einer weiten Grenze zu steigern.

Es ist dies nothwendig, wenn einerseits ein endgiltiger Aufschluss über die Reinheit vieler bisher dargestellten Präparate, anderseits ein klarer Einblick in die Zusammensetzung der verschiedenen Fractionen erhalten werden soll, da das Funkenspectrum für diese Untersuchungen in den meisten Fällen ausschliesslich zur Entscheidung heranzuziehen ist, um so mehr, wenn manche bisher als charakteristisch bezeichnete Reactionen sich als trügerisch herausstellen, wie ich in der späteren Publication nachweisen werde.

Eine der Schwierigkeiten, einen derartigen Aufschluss zu erhalten, liegt in dem an und für sich so ausserordentlichen Glanze und der überaus grossen Empfindlichkeit des Yttriumspectrums.

Da nun das Yttrium der überwiegende Bestandtheil der Ytterit-Erden des Gadolinits ist und die Trennung, wie bekannt, keine leichte ist, ferner von den übrigen nicht alle helle Spectren besitzen, so fällt dieses Moment so schwer in's Gewicht.

Ähnlich verhält es sich bei allen das Ytterbium als Hauptbestandtheil enthaltenden Fractionen.

Es ist selbstverständlich, dass unter solchen Umständen die Anwendung von Strömen so geringer Intensität wie der durch eine Leydnerflasche condensirte Strom eines mittleren Rhumkorff-Inductionsapparates ist, in Bezug auf die Untersuchung jener „Yttererde-Fractionen" auf die bestimmt vorhandenen Beimengungen anderer Körper kein Resultat ergab.[1]

Das Yttriumspectrum schien überall allein zu bestehen.

Die experimentellen Hülfsmittel müssten also um Bedeutendes erhöht werden.

Die Ströme grosser Ruhmkorff-Apparate, durch mehrere Flaschen geladen, geben unter Umständen allerdings glänzende Spectra.

Ich unterlasse es schon an dieser Stelle näher darauf einzugehen, weil ich weiter unten auf den Vergleich dieser Untersuchungsmethode mit der neuen eingehen werde.

Bekanntlich ist der Intensität der Ströme einer Inductions-Rolle eine nahe Grenze gesetzt.

Ohne Gefahr für das Instrument kann die Intensität des Primärstromes nicht so hoch genommen werden, als es unter Umständen die Untersuchungen verlangen.

Da der nun zu den Versuchen zu verwendende Strom nothwendigerweise eine solche Spannungsdifferenz haben müsste, um eine mehrere Millimeter betragende Luftschichte zu durchbrechen, so würde die Polsubstanz mit Heftigkeit zerstäubt

---

[1] Wie gering die Empfindlichkeit ist, mag sich aus folgendem Falle ergeben; man folgerte nicht mit Unrecht daraus, dass die Spectralanalyse nicht das beste Untersuchungsmittel wäre, sondern auf diesem Gebiete vorerst der Wage die Entscheidung zufiele. Als Nilson während seiner Untersuchungen über das Ytterbium und Scandium Thalén ein Präparat zur Spectralprüfung übergab, erklärte letzterer dasselbe als reines Ytterbin; indess das Äquivalentgewicht ergab unzweifelhaft, dass dasselbe etwa drei Procente Scandium enthielt.

Über die Erden des Gadolinits von Ytterby.

Von Dr. **Carl Auer v. Welsbach.**

(Aus dem Universitäts-Laboratorium des Prof. Dr. A. Lieben.)

II. Abhandlung.

(Mit 2 Tafeln.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 20. December 1883.)

Das Spectralverfahren.

Wegen des leichteren Verständnisses dieser Untersuchungen erscheint es zweckmässig, diesen Theil dem mehr chemischen voranzustellen, und wegen des noch grösseren Umfanges des letzteren beide getrennt zu publiciren.

Das wesentlich Neue, das diese Arbeit bietet, ist eine bisher nicht zur Anwendung gebrachte Methode der Lichtgewinnung für Spectralzwecke, bei welcher es möglich ist, ohne irgendwie grössere experimentelle Hülfsmittel, die Empfindlichkeit der spectralanalytischen Prüfung bis zu einer weiten Grenze zu steigern.

Es ist dies nothwendig, wenn einerseits ein endgiltiger Aufschluss über die Reinheit vieler bisher dargestellten Präparate, anderseits ein klarer Einblick in die Zusammensetzung der verschiedenen Fractionen erhalten werden soll, da das Funkenspectrum für diese Untersuchungen in den meisten Fällen ausschliesslich zur Entscheidung heranzuziehen ist, um so mehr, wenn manche bisher als charakteristisch bezeichnete Reactionen sich als trügerisch herausstellen, wie ich in der späteren Publication nachweisen werde.

Eine der Schwierigkeiten, einen derartigen Aufschluss zu erhalten, liegt in dem an und für sich so ausserordentlichen Glanze und der überaus grossen Empfindlichkeit des Yttriumspectrums.

Da nun das Yttrium der überwiegende Bestandtheil der Ytterit-Erden des Gadolinits ist und die Trennung, wie bekannt, keine leichte ist, ferner von den übrigen nicht alle helle Spectren besitzen, so fällt dieses Moment so schwer in's Gewicht.

Ähnlich verhält es sich bei allen das Ytterbium als Hauptbestandtheil enthaltenden Fractionen.

Es ist selbstverständlich, dass unter solchen Umständen die Anwendung von Strömen so geringer Intensität wie der durch eine Leydnerflasche condensirte Strom eines mittleren Rhumkorff-Inductionsapparates ist, in Bezug auf die Untersuchung jener „Yttererde-Fractionen" auf die bestimmt vorhandenen Beimengungen anderer Körper kein Resultat ergab.[1]

Das Yttriumspectrum schien überall allein zu bestehen.

Die experimentellen Hülfsmittel müssten also um Bedeutendes erhöht werden.

Die Ströme grosser Ruhmkorff-Apparate, durch mehrere Flaschen geladen, geben unter Umständen allerdings glänzende Spectra.

Ich unterlasse es schon an dieser Stelle näher darauf einzugehen, weil ich weiter unten auf den Vergleich dieser Untersuchungsmethode mit der neuen eingehen werde.

Bekanntlich ist der Intensität der Ströme einer Inductions-Rolle eine nahe Grenze gesetzt.

Ohne Gefahr für das Instrument kann die Intensität des Primärstromes nicht so hoch genommen werden, als es unter Umständen die Untersuchungen verlangen.

Da der nun zu den Versuchen zu verwendende Strom nothwendigerweise eine solche Spannungsdifferenz haben müsste, um eine mehrere Millimeter betragende Luftschichte zu durchbrechen, so würde die Polsubstanz mit Heftigkeit zerstäubt

---

[1] Wie gering die Empfindlichkeit ist, mag sich aus folgendem Falle ergeben; man folgerte nicht mit Unrecht daraus, dass die Spectralanalyse nicht das beste Untersuchungsmittel wäre, sondern auf diesem Gebiete vorerst der Wage die Entscheidung zufiele. Als Nilson während seiner Untersuchungen über das Ytterbium und Scandium Thalén ein Präparat zur Spectralprüfung übergab, erklärte letzterer dasselbe als reines Ytterbin; indess das Äquivalentgewicht ergab unzweifelhaft, dass dasselbe etwa drei Procente Scandium enthielt.

werden und es würde sich nicht aus den entwickelten Dämpfen eine genügend lange und gutleitende Brücke herstellen lassen, ohne die vom übergehenden Strome dann umhüllten Pole nicht bis zum Glühen zu erhitzen.

Um die störenden Umstände zu beseitigen, die der Anwendung von intensiven Strömen in den Weg stehen, gibt es indess ein Mittel; nämlich eine Brücke metallischer Dämpfe, die von Pol zu Pol reicht, vom Anbeginne der Entladung herzustellen, das heisst dem Strome die Aufgabe nicht mehr selbst zu überlassen, sich Bahn zu brechen.

Man kann dann die Potentialdifferenz des Stromes um Enormes erniedrigen, um doch die ganz gleichen, wenn nicht noch besseren Resultate zu erzielen.

Das grösste Licht strahlt dann die Brücke aus; ähnlich dem Verglühen eines dünnen Drahtes zwischen den Polen einer Batterie.

Die directe Herstellung metallischer Dämpfe zwischen fixen Polen, stiesse wenigstens in den meisten Fällen auf unüberwindliche experimentelle Schwierigkeiten.

Dass es verschiedene Wege gibt, diese Versuchsbedingungen zu verwirklichen, unterliegt keinem Zweifel. Es handelt sich nur darum, dies in möglichst einfacher Weise zu thun.

Die Menge Dampf, die genügt, die Brücke herzustellen, ist, wie man sehen wird, überaus klein.

Ich supponire zwei aus Drahtstücken, etwa Kupferdraht gebildete Pole.

Man schalte sie nun ein in einen Strom von bedeutender Intensität, vielleicht dem von vier Bunsen'schen Elementen.

Werden nun die Drähte unter Reibung übereinander hinweg geführt, so wird eine Spur der Substanz abgerieben, die von dem Drahte vor sich her geschoben wird. Der Strom ist vollständig geschlossen. Im letzten Augenblicke der Berührung der beiden Pole concentrirt sich die Intensität des Stromes auf diese kleinen Theilchen, sie sofort zum Verdampfen erhitzend. In diesem Momente der Dampfbildung soll ein Strom von gleichfalls bedeutender Intensität und solcher Spannungsdifferenz, dass er in der gebildeten Dampfschichte seine Brücke findet, übergehen.

Die Bewegung der Pole ist vorgeschritten und rasch, bevor der secundäre Strom zu Ende, hat sich die Dampfschichte ver-

längert. Nun findet auch der zweite Strom jenen Widerstand, um die gebildete Brücke in starkes Glühen zu versetzen.

Der unmittelbar dem galvanischen Strome nacheilende Strom ist leicht gefunden: der Extrastrom.

Die Extrastromspirale, in der die günstigste Form für die Erzeugung intensiver Inductionsströme gegeben ist, ersetzt hier den Ruhmkorff-Apparat sammt den Flaschen.

Die Energie des galvanischen Stromes ist so in geeigneter Weise umgestaltet.

Folgendes einfache Experiment, das leicht anzustellen ist und wohl oft genug angestellt worden ist, lässt das Princip instructiv darstellen.

Es sei eine aus etwa 1000 Windungen eines $2^1/_2$ Mm. dicken Drahtes erzeugte Magnetisirungsspirale mit ungefähr 3 Cm. starkem und 20 Cm. langem Eisenkerne gegeben. Man schalte dieselbe in eine 4zellige Bunsen'sche Batterie ein.

Beim Öffnen zeigt sich, falls es ohne besondere Reibung geschah, ein kleiner, aber heller Funke. Ungleich glänzender wird die Erscheinung, sobald das Öffnen unter Reibung der Pole geschieht. Ein 3—4 Mm. langer hellleuchtender Funke zeigt den Weg, den der nacheilende Extrastrom genommen. Untersucht man das Spectrum dieses Funkens, so zeigt sich ein überaus glänzendes Spectralphänomen.

Befeuchtet man die Pole mit Substanz, so tritt die Erscheinung noch blendender auf; dabei leuchtet der Funke nur in dem Lichte, das von der in Dampf verwandelten Polsubstanz ausgestrahlt werden kann.

Mit abnehmender Reibung bei sonst gleichen Verhältnissen nimmt auch hier die Erscheinung successive an Glanz ab.

Aus dem bisher Gesagten geht es wohl a priori hervor, dass das so erzeugte Spectrum die besonders angenehme Eigenthümlichkeit besitzt, keine Luftlinien erkennen zu lassen.

Um mich später keiner Wiederholung schuldig zu machen, wende ich mich ohne weitere Darlegung des Allgemeinen zur Besprechung des Speciellen, des Apparates selbst, woraus sich

Über die Erden des Gadolinits von Ytterby.

Von Dr. **Carl Auer v. Welsbach.**

(Aus dem Universitäts-Laboratorium des Prof. Dr. A. Lieben.)

II. Abhandlung.

(Mit 2 Tafeln.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 20. December 1883.)

Das Spectralverfahren.

Wegen des leichteren Verständnisses dieser Untersuchungen erscheint es zweckmässig, diesen Theil dem mehr chemischen voranzustellen, und wegen des noch grösseren Umfanges des letzteren beide getrennt zu publiciren.

Das wesentlich Neue, das diese Arbeit bietet, ist eine bisher nicht zur Anwendung gebrachte Methode der Lichtgewinnung für Spectralzwecke, bei welcher es möglich ist, ohne irgendwie grössere experimentelle Hülfsmittel, die Empfindlichkeit der spectralanalytischen Prüfung bis zu einer weiten Grenze zu steigern.

Es ist dies nothwendig, wenn einerseits ein endgiltiger Aufschluss über die Reinheit vieler bisher dargestellten Präparate, anderseits ein klarer Einblick in die Zusammensetzung der verschiedenen Fractionen erhalten werden soll, da das Funkenspectrum für diese Untersuchungen in den meisten Fällen ausschliesslich zur Entscheidung heranzuziehen ist, um so mehr, wenn manche bisher als charakteristisch bezeichnete Reactionen sich als trügerisch herausstellen, wie ich in der späteren Publication nachweisen werde.

Eine der Schwierigkeiten, einen derartigen Aufschluss zu erhalten, liegt in dem an und für sich so ausserordentlichen Glanze und der überaus grossen Empfindlichkeit des Yttriumspectrums.

Da nun das Yttrium der überwiegende Bestandtheil der Ytterit-Erden des Gadolinits ist und die Trennung, wie bekannt, keine leichte ist, ferner von den übrigen nicht alle helle Spectren besitzen, so fällt dieses Moment so schwer in's Gewicht.

Ähnlich verhält es sich bei allen das Ytterbium als Hauptbestandtheil enthaltenden Fractionen.

Es ist selbstverständlich, dass unter solchen Umständen die Anwendung von Strömen so geringer Intensität wie der durch eine Leydnerflasche condensirte Strom eines mittleren Rhumkorff-Inductionsapparates ist, in Bezug auf die Untersuchung jener „Yttererde-Fractionen" auf die bestimmt vorhandenen Beimengungen anderer Körper kein Resultat ergab.[1]

Das Yttriumspectrum schien überall allein zu bestehen.

Die experimentellen Hülfsmittel müssten also um Bedeutendes erhöht werden.

Die Ströme grosser Ruhmkorff-Apparate, durch mehrere Flaschen geladen, geben unter Umständen allerdings glänzende Spectra.

Ich unterlasse es schon an dieser Stelle näher darauf einzugehen, weil ich weiter unten auf den Vergleich dieser Untersuchungsmethode mit der neuen eingehen werde.

Bekanntlich ist der Intensität der Ströme einer Inductions-Rolle eine nahe Grenze gesetzt.

Ohne Gefahr für das Instrument kann die Intensität des Primärstromes nicht so hoch genommen werden, als es unter Umständen die Untersuchungen verlangen.

Da der nun zu den Versuchen zu verwendende Strom nothwendigerweise eine solche Spannungsdifferenz haben müsste, um eine mehrere Millimeter betragende Luftschichte zu durchbrechen, so würde die Polsubstanz mit Heftigkeit zerstäubt

---

[1] Wie gering die Empfindlichkeit ist, mag sich aus folgendem Falle ergeben; man folgerte nicht mit Unrecht daraus, dass die Spectralanalyse nicht das beste Untersuchungsmittel wäre, sondern auf diesem Gebiete vorerst der Wage die Entscheidung zufiele. Als Nilson während seiner Untersuchungen über das Ytterbium und Scandium Thalén ein Präparat zur Spectralprüfung übergab, erklärte letzterer dasselbe als reines Ytterbin; indess das Äquivalentgewicht ergab unzweifelhaft, dass dasselbe etwa drei Procente Scandium enthielt.

werden und es würde sich nicht aus den entwickelten Dämpfen eine genügend lange und gutleitende Brücke herstellen lassen, ohne die vom übergehenden Strome dann umhüllten Pole nicht bis zum Glühen zu erhitzen.

Um die störenden Umstände zu beseitigen, die der Anwendung von intensiven Strömen in den Weg stehen, gibt es indess ein Mittel; nämlich eine Brücke metallischer Dämpfe, die von Pol zu Pol reicht, vom Anbeginne der Entladung herzustellen, das heisst dem Strome die Aufgabe nicht mehr selbst zu überlassen, sich Bahn zu brechen.

Man kann dann die Potentialdifferenz des Stromes um Enormes erniedrigen, um doch die ganz gleichen, wenn nicht noch besseren Resultate zu erzielen.

Das grösste Licht strahlt dann die Brücke aus; ähnlich dem Verglühen eines dünnen Drahtes zwischen den Polen einer Batterie.

Die directe Herstellung metallischer Dämpfe zwischen fixen Polen, stiesse wenigstens in den meisten Fällen auf unüberwindliche experimentelle Schwierigkeiten.

Dass es verschiedene Wege gibt, diese Versuchsbedingungen zu verwirklichen, unterliegt keinem Zweifel. Es handelt sich nur darum, dies in möglichst einfacher Weise zu thun.

Die Menge Dampf, die genügt, die Brücke herzustellen, ist, wie man sehen wird, überaus klein.

Ich supponire zwei aus Drahtstücken, etwa Kupferdraht gebildete Pole.

Man schalte sie nun ein in einen Strom von bedeutender Intensität, vielleicht dem von vier Bunsen'schen Elementen.

Werden nun die Drähte unter Reibung übereinander hinweg geführt, so wird eine Spur der Substanz abgerieben, die von dem Drahte vor sich her geschoben wird. Der Strom ist vollständig geschlossen. Im letzten Augenblicke der Berührung der beiden Pole concentrirt sich die Intensität des Stromes auf diese kleinen Theilchen, sie sofort zum Verdampfen erhitzend. In diesem Momente der Dampfbildung soll ein Strom von gleichfalls bedeutender Intensität und solcher Spannungsdifferenz, dass er in der gebildeten Dampfschichte seine Brücke findet, übergehen.

Die Bewegung der Pole ist vorgeschritten und rasch, bevor der secundäre Strom zu Ende, hat sich die Dampfschichte ver-

längert. Nun findet auch der zweite Strom jenen Widerstand, um die gebildete Brücke in starkes Glühen zu versetzen.

Der unmittelbar dem galvanischen Strome nacheilende Strom ist leicht gefunden: der Extrastrom.

Die Extrastromspirale, in der die günstigste Form für die Erzeugung intensiver Inductionsströme gegeben ist, ersetzt hier den Ruhmkorff-Apparat sammt den Flaschen.

Die Energie des galvanischen Stromes ist so in geeigneter Weise umgestaltet.

Folgendes einfache Experiment, das leicht anzustellen ist und wohl oft genug angestellt worden ist, lässt das Princip instructiv darstellen.

Es sei eine aus etwa 1000 Windungen eines $2^1/_2$ Mm. dicken Drahtes erzeugte Magnetisirungsspirale mit ungefähr 3 Cm. starkem und 20 Cm. langem Eisenkerne gegeben. Man schalte dieselbe in eine 4zellige Bunsen'sche Batterie ein.

Beim Öffnen zeigt sich, falls es ohne besondere Reibung geschah, ein kleiner, aber heller Funke. Ungleich glänzender wird die Erscheinung, sobald das Öffnen unter Reibung der Pole geschieht. Ein 3—4 Mm. langer hellleuchtender Funke zeigt den Weg, den der nacheilende Extrastrom genommen. Untersucht man das Spectrum dieses Funkens, so zeigt sich ein überaus glänzendes Spectralphänomen.

Befeuchtet man die Pole mit Substanz, so tritt die Erscheinung noch blendender auf; dabei leuchtet der Funke nur in dem Lichte, das von der in Dampf verwandelten Polsubstanz ausgestrahlt werden kann.

Mit abnehmender Reibung bei sonst gleichen Verhältnissen nimmt auch hier die Erscheinung successive an Glanz ab.

Aus dem bisher Gesagten geht es wohl a priori hervor, dass das so erzeugte Spectrum die besonders angenehme Eigenthümlichkeit besitzt, keine Luftlinien erkennen zu lassen.

Um mich später keiner Wiederholung schuldig zu machen, wende ich mich ohne weitere Darlegung des Allgemeinen zur Besprechung des Speciellen, des Apparates selbst, woraus sich

bei der Erörterung seines Functionirens die letzten allgemeinen Momente des Verfahrens zur Genüge erkennen lassen werden.

Der wichtigste Theil des Instrumentes[1] sind die Pole. Von ihrer Gestalt, Substanz hängt im Wesentlichen der Effect ab.

Der eine Pol besteht aus einem etwa 2 Cm. langen, scharf abgebrochenen cylinderförmigen Kohlestäbchen von etwa 5 Mm. Durchmesser; es ist bestimmt, die zu untersuchenden Körper aufzunehmen. Da entsprechende Kohlestäbe jetzt zur Erzeugung des elektrischen Lichtes im Grossen hergestellt werden, so sind sie leicht zugänglich gemacht.

Der Gegenpol ist aus Platindraht gebildet; ein etwa 3 Cm. langes, 0.6 Mm. im Durchmesser haltendes Drahtstück, das auf einem rechtwinkelig gebogenen Kupferdrahtstück angelöthet ist. Man kann sich solche Pole leicht zu Dutzenden in kurzer Zeit machen.

Der Kohlepol ist in einer Messinghülse befestigt, deren Durchbohrung so gross gewählt ist, dass die Kohle nach ein paar Feilstrichen etwa 1 Mm. tief eingesetzt werden kann; sie hält vollkommen fest und kann leicht ausgewechselt werden.

Der so vorgerichtete Pol wird nun in dem während des Ganges fix bleibenden Träger befestigt; durch mehrere Präcisionsvorrichtungen lässt sich der Pol sowohl in horizontaler als auch in verticaler Richtung verschieben. Er ist in den Apparat eingesetzt, unter einem Winkel von etwa 70° zum Horizont geneigt und wie schon gesagt, nimmt er an keiner Schwingung Theil.

Der aus Platindraht hergestellte Pol soll die Bewegung ausführen, die dem oben erwähnten Experiment nachgeahmt ist, er ist also an dem schwingenden Theile des Apparates befestigt; so zwar, dass das Instrument, kurz vor dem Ingangsetzen gedacht, an der oberen Seite des Kohlestäbchens, wenige Millimeter vom unteren Rande entfernt, sich im senkrechten Abstande von ungefähr 1 Mm. befindet.

Der Platinpol kommt dabei horizontal zu stehen und berührt die Kohle kurz vor seinem Ende.

---

[1] Siehe Abbildung. Taf. I. Die Ausführung des Apparates besorgte die Firma F. W. Hauck, Hofmechaniker in Wien.

Um die Bewegung auszuführen, ist der Platindraht an einer schwächeren Feder von quadratischem Querschnitte befestigt und diese je nach Bedürfniss der Höhe des Funkens verstellbare schwächere wird von der entsprechend stärkeren getragen.

Die stärkere Feder hält an ihrem Ende den Anker und die daneben befindliche Contactfeder Taf. I a., sie ist verschiebbar an dem zweiten Ständer Taf. I. A. befestigt.

Diese beiden Stative sind neben der Extrastromspirale, welche unter dem Anker steht, auf einem gemeinschaftlichen, massiven Fussbrette befestigt.[1]

Man wird aus diesen Angaben die Anordnung der einzelnen Theile entnehmen können, zugleich daraus ersehen, dass die Triebkraft der Strom selbst liefern soll; die nöthige Reibung erzeugt er spielend, sich die Brücke zum Theil auf mechanischem Wege vorbauend. Zum exacten Gange des Apparates ist es aber nöthig, vorerst nicht an jener Stelle des Kohlestäbchens, wo während der Untersuchung die Salzschichte des zu prüfenden Körpers sich befindet, Contact herzustellen, und damit das Instrument durch die in den Strom eingeschaltene Extrastromspirale in Bewegung zu setzen.

Es müsste so der Gang, den ich unten in seiner richtigen Art beschreiben werde, ein unregelmässiger werden, weil eben der Stromschluss von der schlecht leitenden Salzschichte abhängig gemacht würde und er dadurch nicht zu voller Intensität gelangen könnte. Um dies demnach zu erreichen, muss der erste Stromschluss unter günstigeren Bedingungen hergestellt werden. Dazu dient eine über der schon erwähnten Contactfeder angebrachte Schraube, die natürlich isolirt, am Stativ der Feder von einem Träger gehalten wird (Taf. I. b.).

Die Bewegung beginnt mit der Herstellung des Contactes zwischen den Platintheilen der Schraube und Feder. Der Strom durchläuft in diesem Augenblicke den Apparat in folgender Weise. Er tritt durch die eine Klemmschraube ein, durchläuft dann die Extrastromspirale, geht von da zum Ständer des Kohlepoles,

---

[1] Der Apparat befindet sich, um den Spectralapparat durch seine Schwingungen nicht zu stören, auf einem eigenen kleinen, aber massiv gebauten Tischchen.

von wo ihn eine Zweigleitung zur Contactschraube führt, tritt in die Contactfeder über und kehrt durch die grosse Feder und den Ständer derselben durch die zweite Klemmschraube zur Batterie zurück.

Durch die Construction dieser Theile wird es erreicht, dass der hergestellte Stromschluss nicht sofort wieder aufgehoben wird, sondern, natürlich den Apparat in voller Bewegung gedacht, einige Zeit geschlossen bleibt.

Dadurch ist dem Strome die Möglichkeit geboten, die entstehenden ihm entgegengesetzt gerichteten Inductionsströme zu überwinden, und so in voller Kraft aufzutreten.

Der kräftig erregte Elektromagnet zieht den Anker an und lässt dadurch den Platinpol mit bedeutender Kraft auf den Kohlepol auftreffen. Der momentan zu kräftige Impuls wird durch den federnden Theil zu einem schwächern noch genügend starken, aber stetigen gemacht.

Nach dem Anschlagen des Platinpoles auf die Kohle hebt sich der erste Contact auf, und es darf dabei — ein Zeichen, dass voller Stromschluss am Kohlepol eingetreten ist — nur ein kaum sichtbares Fünkchen sich bilden. Durch Regulirung der Stellung mittelst der Schrauben ist dies späterhin leicht zu erreichen.

Der Platinpol gleitet nun an dem Kohlestäbchen nach abwärts, zerreibt oder besser gesagt zerstäubt ein wenig die imprägnirte Schichte und verlässt dasselbe in vollster Bewegung begriffen. Die Entladung des Extrastromes erfolgt und ruft die schon erwähnte glänzende Erscheinung hervor.

Mit dem Auftreffen des Ankers an der Kautschukplatte, mit der der Elektromagnet umzogen ist, ist die Bewegung begrenzt.

Aus der Construction des Apparates ist nach diesen Erörterungen ersichtlich, dass der Platinpol auf seinem Rückwege die Kohle nicht mehr berühren wird; er kehrt in elliptischer Schwingung zur Anfangsstellung zurück. Mit der abermaligen Bildung des Contactes an der Schraube wird die Bewegung begrenzt und die Schwingung erfolgt von Neuem.

Die Zahl der in einer Secunde sich bildenden Funken ist genügend gross, um das Licht nicht stark intermittirend werden zu lassen.

Durch Verstellung des Kohlepoles wird der Funke auf das Maximum der Helligkeit gebracht. Meist muss der Pol gehoben

werden. Für Beobachtungen von kurzer Dauer genügt es, vor oder nach dem Ingangsetzen etwas Substanz mittelst eines Capillarröhrchens auf den Pol zu bringen.

In den meisten Fällen ist es am besten, die Chlorverbindungen zu nehmen.

Handelt es sich darum, das Spectrum lang andauernd zu machen, so muss für eine automatische Befeuchtung des Poles gesorgt werden.

Zu diesem Zwecke nähert man dem schwingenden Platinpol ein mit etwas Substanz-Lösung befeuchtetes elastisches Plättchen, etwa aus Kautschuk, Glimmer oder dergleichen.

Man kann den Pol auch direct in den Spiegel eines auf einem flachen Uhrglase vertheilten Tropfens eintauchen lassen.

Ein kleines Stativ neben der Stromspirale trägt diesen „Befeuchter".

Wenn das Kohlestäbchen nach Verlauf einer halben Stunde etwa sich am unteren Ende abrundet, so muss die dasselbe tragende Messinghülse ein wenig gedreht werden.

Welcher Pol als der positive zu schalten ist, richtet sich nach den Bedingungen.

Ist Kohle der positive, so ist das Spectrum heller, ist es der Platinpol, so sind die Linien etwas schwächer, der Hintergrund aber dunkler. In letzterem Falle treten einige Platinlinien mit auf.

Die Bewegung des Platinpoles kann je nach den Versuchsbedingungen variirt werden.

So empfiehlt es sich bei schwachen Strömen, den Pol nur an der Unterseite des Kohlestäbchens, also ohne grosse Bahn schwingen zu lassen. Die Contactschraube dient in diesem Falle nur bis zum Entstehen des Funkens, fernerhin ist sie unnöthig. Wird nämlich die zu untersuchende Substanz aufgetragen, so kann es vorkommen, dass in Folge des Widerstandes dieser Schichte der Strom nicht entstehen könnte; es genügt dann, natürlich bei Berührung der beiden Pole, den Contact auf kurze Zeit herzustellen, wodurch Schwingung eintritt und dem Strome am Kohlepol nach einiger Zeit Bahn gebrochen wird.

Das Licht erscheint bei dieser Anordnung fast ganz ruhig.

Ausschliesslich auf diese Bewegung sich stützend, kann man dem Apparate eine ausserordentlich compendiöse Form geben.

Ein Mitschwingen der Stative, das bei der erst beschriebenen Anordnung unter keiner Bedingung stattfinden darf, hat hier keinen weiteren Nachtheil. Man hat dabei vornehmlich nur darauf zu achten, auch hier die Doppelfedern anzubringen, die einerseits den ersten Anstoss mildern — im anderen Falle würde ein unerträgliches Flackern eintreten — und anderseits die volle Stromentfaltung möglich machen.

Ein einziger Trieb genügt, um das Maximum der Helligkeit zu erreichen und das Licht ruhig werden zu lassen.

Alles Übrige bleibt unverändert.

Noch ist zu erwähnen, dass man die bisher angeführten Pole auch durch entsprechende Drahtstückchen aus den meisten Metallen ersetzen kann. Natürlich treten dann die charakteristischen Metalllinien hinzu.

Drahtstücke von 1—1.5 Mm. Durchmesser eignen sich statt des Kohlepoles am besten.

Besitzt das zur Anwendung kommende Metall in Drähten von der Dicke des Platinpoles genügende Elasticität, so kann auch dieser Theil daraus gemacht werden.

Was ich in Bezug auf die Art der Schwingung oben erwähnte, gilt auch hier.

Ich will nun die verschiedenen Spectralerscheinungen im Allgemeinen beschreiben.

Schon bei einer Stromstärke von nur drei Bunsen'schen Elementen und der Anwendung von Chlorverbindungen von nicht zu schwer flüchtigen Metallen etwa von Yttrium oder Zink und dergleichen bietet das Spectrum einen prachtvollen Anblick dar. Die charakteristischen Spectrallinien leuchten in ausserordentlichem Glanze, der dadurch noch erhöht wird, dass die Metalllinien auf fast schwarzem Grunde auftreten. Jede, selbst die schwächste hebt sich deutlich ab. Dabei fehlt jedwede Luftlinie.

Bei Anwendung von Kohlepolen ist das Licht weitaus glänzender, als bei blossen Metallpolen, aber im letzteren Falle erscheint das Spectrum noch ruhiger.

Die Linien sind in diesem Falle auch in ihrer Begrenzung nach oben und unten vollkommen fix. Das ganze Spectrum erscheint unbeweglich.

Ich habe dieser Arbeit die Zeichnungen einiger Spectren zur Beurtheilung beigegeben und bemerke hiezu, dass keine mit der hellerleuchteten Scala noch feststellbare Linie fehlt. Drei Bunsen'sche Elemente lieferten den Strom.

Fig. 1 zeigt das Yttriumspectrum,

Fig. 2 das Ytterbiumspectrum,

Fig. 3 das Calciumspectrum.

Alle drei sind unter Anwendung der Chlorverbindungen erzeugt; der positive Pol war Kohle.

Fig. 4 stellt das Kupferspectrum und Fig. 5 und 6 das Silber- und Platinspectrum dar. In diesen letzteren Fällen diente das blanke Metall als Pol.

Man kann aus diesen Abbildungen entnehmen, dass namentlich bei den zum Schlusse angeführten Körpern, das Spectrum nicht völlig identisch ist mit dem des Funkens des Inductions-Apparates. Im Allgemeinen scheint eine Zunahme der Linien des brechbareren und Abnahme des weniger brechbaren Theiles zu bestehen.

Die Fixirung der Spectralerscheinung geschah nach der Bunsen'schen Methode, welche ich bei meinen Arbeiten mit grossem Vortheile anwandte.

Man entnimmt aus den Spectralzeichnungen, dass die zur Anwendung gebrachte Dispersion keine grosse war. So lange es sich nicht darum handelt ein Spectrum mikrometrisch festzustellen, also bloss für Zwecke der chemischen Untersuchung reicht sie vollständig aus; hier handelt es sich weniger um die absolute Lage der Linien, als um die Zahl derselben im Bereich eines Theilstriches. Diese kann mit genügender Genauigkeit festgestellt werden.

Die Einzeichnung erfolgt nöthigenfalls mit der Loupe.

Zur Herstellung der Normalzeichnung eines Spectrums für meinen Apparat, welche die Grundlage für die späteren Vergleiche abgibt, — im äussersten Falle werden die Spectren

direct verglichen — wende ich einen Strom an, der dem bei den späteren Untersuchungen der Fractionen angewandten möglichst gleich ist.

Da die Beurtheilung irgend eines Präparates einer „Reihe" in kurzer Zeit geschehen ist; so bediene ich mich zu derartigen Prüfungen einer Bunsen'schenTauchbatterie von 8—12 Elementen.

Die gefundenen neuen Linien werden gleichfalls mit der Scala festgestellt.

In diesen Fällen hatte es nie Schwierigkeiten aus dem blossen Anblick des Spectrums die Natur der Hauptmenge der zu untersuchenden Substanz festzustellen, meist war sie übrigens schon von vorneherein bekannt.

In einer späteren Untersuchung werde ich zeigen, dass eine Orientirung auch dann leicht und in kurzer Zeit durchzuführen ist, wenn die Zahl der Linien in die Tausend geht.

Der zu allen Untersuchungen über das Funkenspectrum benützte vorzügliche Apparat ist von Steinheit in München gebaut worden.

Er besitzt zwei Prismen aus schwerstem Flintglase im Winkel von 60°, die so gross sind, dass das Ablese-Fernrohr von 41 Mm. Öffnung und 32 Ctm. Brennweite, mit 8maliger Vergrösserung voll beleuchtet werden kann.

Er ist mit einem vortrefflich gearbeiteten Krüss'schen Mikrometerspaltschlitten versehen. Mit Ausnahme einiger anderen Vorrichtungen ist er im übrigen den bekannten Instrumenten dieser Art analog construirt.

Die Empfindlichkeitsproben.

Das Resultat derselben ist befriedigend.

Die Empfindlichkeit ist in vielen Fällen so gross, dass sie sich nur mit der der Flammenreactionen vergleichen lässt. — Bietet dabei noch den Vortheil einer anhaltenden Erscheinung.

Einige Daten mögen in dieser Beziehung hier Platz finden.

Der als Pol in Anwendung kommende Platindraht kann zu fünf und noch mehr Versuchen verwendet werden, um, von allen leicht abtrennbaren Theilchen gereinigt, mit Hülfe der geringen Menge Legirung, die an ihm haftet, noch alle Spectren erkennen zu lassen.

Aus diesem Grunde muss man den Pol mit einem Messer blank schaben, um ihn zu einem empfindlichen Versuche verwenden zu können.

Untersucht man den Funken, der sich zwischen dem Platinpol und dem reinen Kohlepol bildet, so sieht man vorerst ein deutliches Platinspectrum, daneben aber ganz schwach die Linien vieler anderen Elemente, wie Calcium Magnesium, Natrium, Aluminium u. s. w.

Das Spectrum ist, die Platinlinien ausgenommen, kein ruhiges.

Von Zeit zu Zeit blitzen in grossem Glanze die Spectren der übrigen erwähnten Elemente auf. Offenbar sind dem ursprünglichen Kohlepulver discrete kleine Theilchen dieser Körper als Verunreinigung beigemischt.

Bei der geringsten Menge von Verbindung der leichter flüchtigen Elemente, mit der man den Kohlepol befeuchtet, sind alle diese Spectra verschwunden. Die Kohle wird jetzt weniger angegriffen und das Spectrum der Salzschichte erscheint frei von Platinlinien. Der letzte Umstand erklärt sich aus der Härte der gebildeten, dünnen Schichte der Legirung.

Löst man ein halbes Gramm Yttererde in Salzsäure auf, verdünnt diese Lösung auf 100 Cc., entnimmt derselben 1 Cc. und gibt abermals auf 100 Cc. Wasser hinzu, so ist in einer Flüssigkeitsmenge von mehreren Cubikmillimetern das Yttrium noch auffindbar. Die Empfindlichkeit geht also über das Millionstel eines Grammes.

Das gilt natürlich nur, wenn keine anderen Substanzen in viel grösserer Menge vorhanden sind.

Man braucht zu all diesen Erscheinungen keinen stärkeren Strom, als den von 2—3 Bunsen'schen Elementen.

Wichtiger als diese Resultate, die nur theoretisches Interesse besitzen, sind die Proben, die angestellt wurden, um nachzuweisen, wie viel eines Körpers neben einem anderen, ein glänzendes Spectrum von grosser Empfindlichkeit gebenden Elemente zu erkennen ist.

Ich verbinde diese Versuche mit einigen Bemerkungen über die Vergleichung der älteren und neueren Methode.

Eine Substanz die

	99.9	Yt_2O_3
und	0.1	Yb_2O_3
	100.00	

enthielt, liess bei einer Stromstärke von drei Bunsen-Elementen das Ytterbium nicht mehr erkennen.

Dieselben Pole, die bei dieser Prüfung in Anwendung gewesen waren, wurden nun in den durch zwei Flaschen von grosser Oberfläche verstärkten Inductions-Strom eines grossen Ruhmkorff-Apparates eingesetzt; wobei ich bemerke, dass der Platindraht mit der Hand immer an jene Stellen geführt wurde, wo die reichste Imprägnirung sich vorfand. Es war dies unter diesen Umständen nöthig, wenn das Licht auf den grössten Glanz gebracht werden sollte, da die Polsubstanz mit Mächtigkeit zerstäubt wurde. Liess man nämlich den Draht am ursprünglichen Orte stehen, so war das Spectrum in ganz kurzer Zeit verblasst.

Die Stromstärke war die gleiche wie zuerst.

Das so erzeugte Spectrum war überaus schön.

Die Metalllinien traten mit grossem Glanze auf; das Luftspectrum war bis auf ein paar Streifen verschwunden. Auch darin war von den gesuchtsn Linien nichts zu finden.

Trotzdem schien es mir unzweifelhaft, dass das mit Hülfe des neuen Apparates erzeugte Spectrum glänzender als das eben besprochene war; auch treten die Linien auf dunklerem Hintergrunde auf und viele sehr schwache liessen sich viel leichter erkennen und bestimmen.

Dabei war das Spectrum des neuen Apparates unter allen Umständen anhaltender.

Ich schritt nun zur Einschaltung von sechs grossen Bunsen'schen Elementen.

Der Glanz der Spectrallinien war nun so erhöht, dass das Auge ein schwaches Intermittiren des Spectrums nicht für die Dauer hätte ertragen können.

Demungeachtet war auch jetzt ein sicheres Resultat nicht zu erhalten.

Für diese Stromstärke zeigte sich, wie aus weiteren Versuchen hervorging, erst eine Menge von 0.2% bestimmt an, bei

3 Elementen etwa bei 0.5%; in diesem letzteren Falle liess auch der Inductionsfunken einen Schluss zu.

Ich betrachte diese Angaben als vorläufige.

Mit der weiterschreitenden Stromstärke nimmt die Empfindlichkeit zu, aber das Auge wird bei länger dauernden Versuchen unangenehm irritirt.

Da die Experimente, die ich anstelle, um zu erreichen, dass selbst bei grösserer Intensität, ohne irgend welche Störung für das Auge, das vollständige Spectrum beobachtbar bleibt, das heisst die schwächsten Linien noch gefunden werden können, noch nicht abgeschlossen sind, so muss ich verzichten, näher auf diese Verhältnisse einzugehen.

Die entsprechenden Versuche für Yttrium bei der Hauptmenge von Ytterbium fielen etwas günstiger aus. Vorausgesetzt, dass das Ytterbium ganz rein war, liegt die noch darin nachweisbare Menge von Yttrium bei 0.1%.

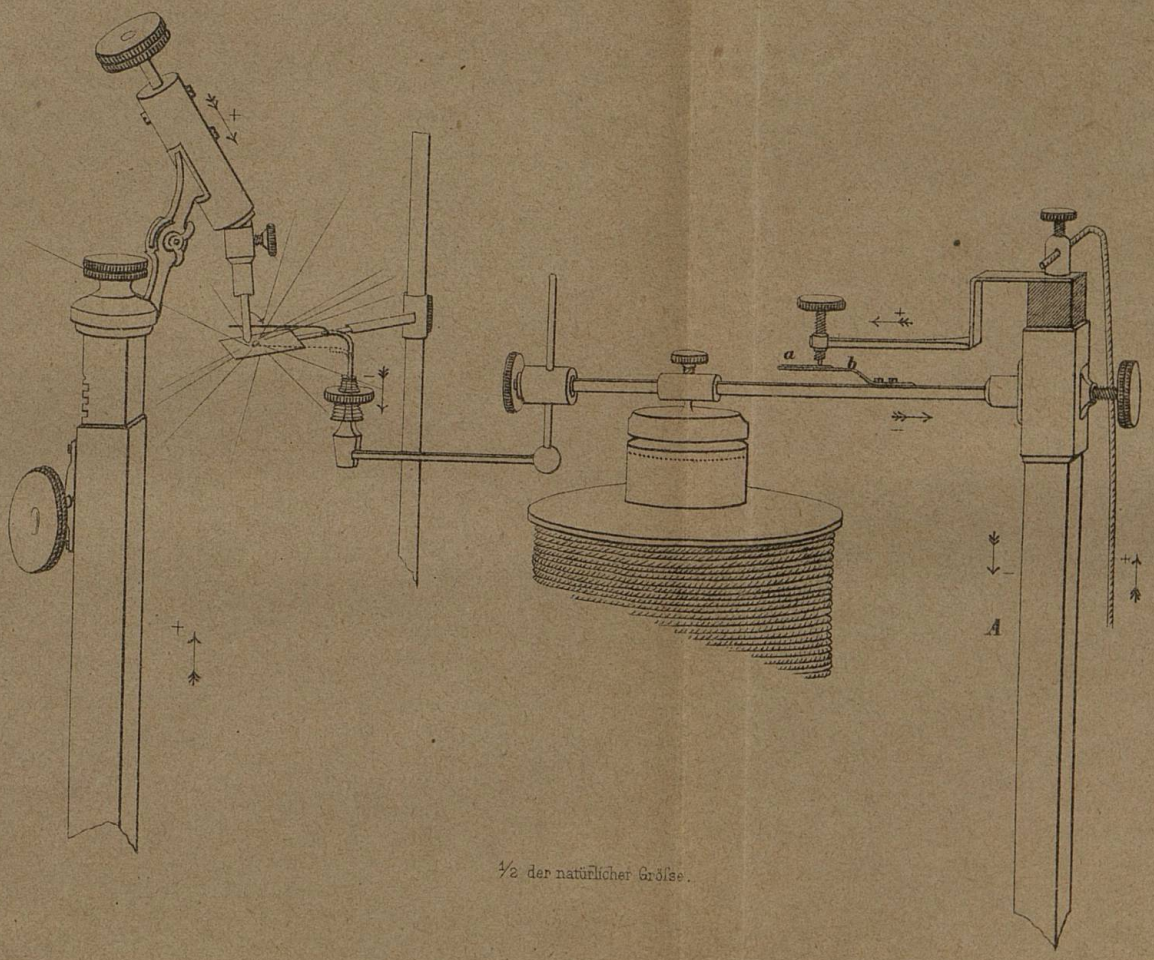
Man entnimmt aus diesen Daten, dass gegenwärtig die Empfindlichkeit durch Verbesserung der Construction des Apparates weit grösser geworden ist, als ich in meiner ersten Publication angab. Wie gesagt, dürfte sich dieselbe noch um Bedeutendes erhöhen lassen.

Noch sei mir gestattet, einige Versuche flüchtig zu berühren, die, obwohl nicht unbedingt zur Beurtheilung dieses Verfahrens nöthig, doch für die Art dieser Methode charakteristisch sind.

Es ist nicht nöthig Lösungen anzuwenden, es ist nur zweckmässiger, weil dies eine länger dauernde Imprägnirung möglich macht. Man kann schwerlösliche Verbindungen, Silicate, geglühte in allen Lösungsmitteln unlösliche Oxyde u. dgl. m., mit ein bischen Graphit gemengt, in eine eigens an der Längsseite des Kohlestäbchens mit ein paar Feilstrichen hergestellte Rinne eingepresst, direct untersuchen.

Sie geben deutlich die den in denselben enthaltenen Metalle entsprechenden Reactionen.

Allem Anscheine nach hat diese Methode für die chemische Analyse, ihrer leichten Handlichkeit, Empfindlichkeit und des geringen Preises ihrer Apparate wegen eine weitere Zukunft.



½ der natürlicher Grösse.

Autor del. F. Schima lith.

Sitzungsb. d. kais. Akad. d. W. math. naturw. Classe LXXXVIII. Bd. II. Abth. 1883.

Druck v. J. Wagner, Wien.

Fig. 1.

Fig. 2.

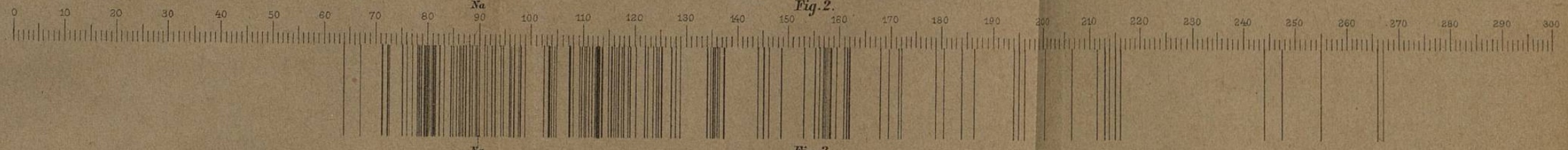


Fig. 3.

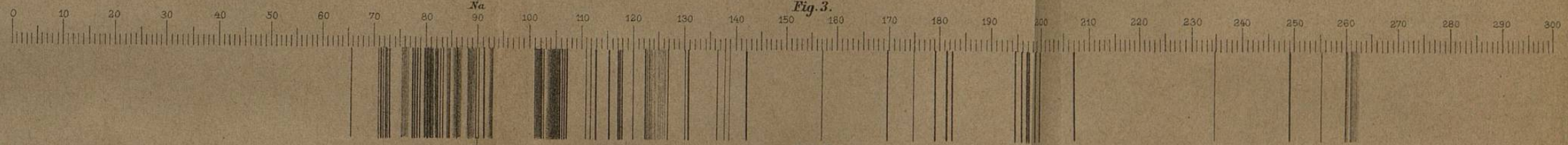


Fig. 4.

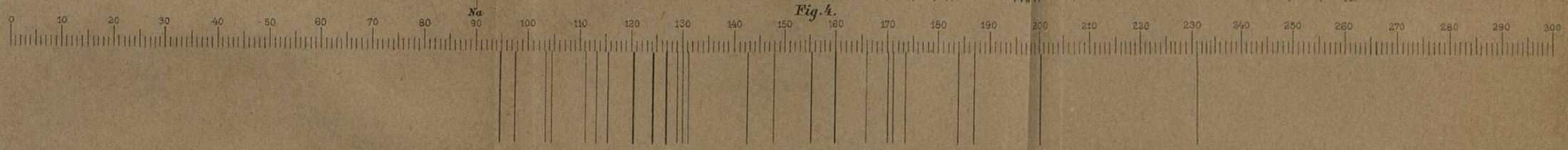
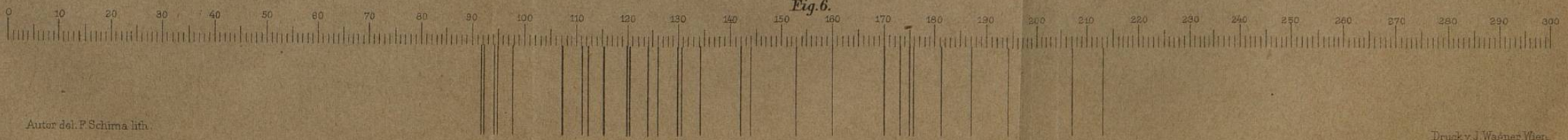


Fig. 5.

Fig. 6.



Autor del. F. Schima lith.

Druck v. J. Wagner, Wien.

Sitzungsb. d. kais. Akad. d. W. math. naturw. Classe LXXXVIII. Bd. II. Abth. 1883.

Nebenbei gesagt kosten dieselben etwa den zehnten Theil der bisherigen Apparate, sind dem Versagen nicht ausgesetzt und können so zu sagen, durch galvanische Ströme nicht unbrauchbar gemacht werden.

Einer speciellen Anwendung möchte ich noch gedenken und das ist zu Demonstrationszwecken in Vorlesungen.

Es ist in dieser Beziehung bereits der Anfang gemacht und zwar von auf diesem Gebiete selten berufener Seite.

Alle Vortheile, die gerade dieses Instrument besitzt, dürften demselben vor allen anderen den Vorzug geben.

Bei dem Glanze dieser Spectren kann man noch einen Schritt weiter machen.

Werden die Strahlen des Bogens durch eine Objectivlinse parallel gemacht und dann durch eine Cylinderlinse zur Brennlinie vereinigt, so steigt schon bei 5—6 Elementen die Leuchtkraft des Spectrums bis zur Unerträglichkeit für das Auge.

Der Objectivdarstellung dürften sonach keine grossen Schwierigkeiten in dem Wege stehen. Wenigstens sicht man in dem sonst dunklen Zimmer das auf einen Schirm geworfene Spectrum bis auf ein halbes Meter vom Ocular deutlich.

Bei dem Umstande, dass es gelingt, die Spectrallinien auf ganz dunklem Hintergrunde zu entwerfen, lassen sich aus dieser Verstärkung des Lichtes neue Beziehungen ableiten; worüber ich nächstens berichten werde.

Untersuchungen über Kynurensäure.

Von Dr. **M. Kretschy.**

II. Abhandlung.

(Aus dem Universitäts-Laboratorium des Professors L. v. Barth.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 3. Jänner 1884.)

Oxydation der Kynurensäure.

Wird Kynurensäure oder Kynurin in alkalischer Lösung mittelst Kaliumpermanganat oxydirt, so erhält man in beiden Fällen eine Säure, welcher lufttrocken die empirische Formel $C_9H_7NO_5+H_2O$ zukommt.[1]

Ich hielt diese Säure für verschieden von der isomeren Carbostyrilsäure und nannte sie Kynursäure; die Untersuchung ihrer Zersetzungsproducte ergab aber, dass sie (unter Wasseraufnahme) glatt in Oxalsäure und Orthoamidobenzoësäure zerlegt werden könne, dass sie also Oxalylorthoamidobenzoësäure sei und trotz mehrerer entgegenstehender Angaben über das Verhalten der Carbostyrilsäure mit dieser identisch sein müsse.

Diesem Endergebniss von vornherein Rechnung tragend, führte ich weitere Oxydationsversuche aus, um die Bedingungen zu ermitteln, unter welchen die Oxydation am günstigsten verlaufe, vornehmlich aber um den Oxydationsvorgang selbst näher zu bestimmen.

Um das Materiale mehr zu schonen, wurde nunmehr bloss Kynurensäure zur Oxydation verwendet und zwar jedesmal mehrfach gereinigte, speciell aus dem Kalk- oder Barytsalz abgeschiedene Säure, welche wiederholt unter Behandlung mit Blutkohle in das Ammonsalz übergeführt und aus diesem durch Fällen mit Essigsäure endlich in guter, nur mehr schwach gefärbter Krystallisation erhalten worden war.

---

[1] Monatshefte f. Chem. 4. 156.

Behufs der Oxydation wurde die Kynurensäure unter Zusatz von Ätzkali in Wasser gelöst; für je 10 Grm. Säure betrug die Wassermenge $1^1/_2$ Liter, die Menge des zugesetzten krystallisirten Ätzkali 5 Grm. Die benützte Chamäleonlösung hatte ungefähr die Stärke einer Fünftelnormallösung; sie enthielt 3·5—3·6 Grm. MnO_4K auf 100 CC Wasser.

Die Ausführung der Oxydation und die Abscheidung der Säure aus der Oxydationsflüssigkeit nach Entfernung des Braunsteines geschah in der bereits angegebenen Weise.[1]

In den früheren Versuchen wurde die Säure aus der Oxydationsflüssigkeit mittelst Salzsäure (unter Eiskühlung) abgeschieden; für eine quantitative Bestimmung der Oxydationsproducte ist aber verdünnte Salpetersäure (sp. G 1·1) vorzuziehen. Denn die abfiltrire Mutterlauge mit sammt dem (reichlichen) Waschwasser kann dann mit Ammon neutralisirt und nach geeignetem Einengen mit salpetersaurem Blei ausgefällt werden.

Die mit verdünnter Salpetersäure oder Salzsäure bewerkstelligte Fällung enthält fast die gesammte anwesende Kynursäure und jene Reste von Kynurensäure, welche der Oxydation entgangen sind. Um beide von einander zu trennen, wurde das (von Salpetersäure reingewaschene) lufttrockene Rohproduct gepulvert und mit siedendem Äther ausgezogen. Die Kynursäure löst sich in heissem Äther sehr leicht, die Kynurensäure so gut wie gar nicht.

---

[1] l. c.

Ergebniss der Oxydation.

	Angewendete Kynurensäure auf wasserfreie Säure berechet	Angew. MnO_4K*	entsprechend Sauerstoff für ein Mischungsgewicht Kynurensäure	Bei der Oxydation eingehaltene Temperatur.	Rohausbeute (Gemisch von Kynur- und Kynurensäure) lufttrocken.	Als nicht oxydirte Kynurensäure zurückgewonnen (wasserfrei.)		Als Sauerstoff Erforderniss für ein Mischungsgewicht Kynurensäure berechnet sich.	(corrigirte) Ausbeute an Kynursäure bezogen auf Percente der theoretischen;
	Gramm.	Gramm			Gramm.	Grm.	Perc.		
I.	6·41	14.56	$O_{4·0}$	Zimmertemperatur	5·3	2·24	34·9	$O_{6·27}$	49·9
II.	6·39	14.6	$O_{4·09}$	30—40° C	5·6	2·46	38·4	$O_{6·5}$	57·7
III.	11·0	24.65	$O_{4·0}$	70—90°	9·0	3·01	27·3	$O_{5·54}$	59·4
IV.	15·0	48.27	$O_{5·7}$	80—85°	12·0	0·64	4·26	$O_{6·0}$	65·5
V.	20·0	64.30	$O_{5·68}$	60—70°	16·8	0·73	3·6	$O_{5·9}$	69·4

Bemerkungen zur Tabelle.

Für die Versuche I und II wurde eine Lösung von Kynurensäure in überschüssigem kohlensaurem Kalium (statt Ätzkali) angewendet und während der Oxydation Kohlensäure eingeleitet, bei II. während der ganzen Oxydationsdauer, bei I. während der zweiten Hälfte.

Die Abscheidung der Säure aus der vom Braunstein befreiten Oxydationsflüssigkeit geschah bei I—III mittelst Salzsäure, bei IV und V mittelst Salpetersäure.

* MnO_4k ist gerechnet gemäss $Mn_2O_7 = 2MnO_2 + O_3$.

Die als zurückgewonnene Kynurensäure verrechneten Antheile wurden jedesmal in das Ammonsalz verwandelt, mit Salz-Säure gefällt und dann auf ihren Schmelzpunkt geprüft. Sie zeigten das Aussehen der Kynurensäure, hatten noch nahezu dieselben Farbstoffspuren, die ihr Ausgangsmateriale hatte und schwankten im Schmelzpunkte von 251—252° bis 252·5—253·5° C.

Die Oxydation erforderte bei Versuch I ungefähr 3 Tage, bei II einen, bei V vier Tage.

Die Versuche I—III waren bestimmt, die zur Oxydation von einem Mischungsgewicht Kynurensäure erforderliche Sauerstoffmenge zu ermitteln und sollten zugleich in Bezug auf die einzuhaltende Temperatur im allgemeinen orientiren. Die Sauerstoffmenge war so gewählt, dass auf $C_{10}H_7NO_3$ vier Atome Sauerstoff entfielen. Der Erfolg war, dass nur zwischen 61·6—72·7% Kynurensaure oxydirt wurden, der Rest blieb unverändert. Die Umrechnung des Sauerstoffverbrauches ergibt bei I—III annähernd 6 Atome Sauerstoff für 1 Mischungsgewicht Kynurensäure. Dieses Sauerstoff-Verhältniss wurde den Versuchen IV und V zu Grunde gelegt und ist durch sie mit relativ grosser Genauigkeit bestätiget worden. Der Aufwand an 6 Atomen Sauerstoff muss auffallen, nicht so sehr als Mehraufwand, wol aber, weil er den Character einer constanten Grösse hat. Da nun die Untersuchung der Mutterlauge, aus welcher die Kynursäure abgeschieden worden, ausser geringen Antheilen Kynursäure und Oxalsäure keine Nebenproducte in irgend erheblicher Menge isoliren liess, so folgt eben nur, dass neben der Oxydation der Kynurensäure zu Kynursäure eine mehr weniger vollständige Verbrennung innerhalb bestimmter Grenzen einhergehe.

Versuch V giebt die für die Oxydation günstigsten Umstände an.

Für die quantitative Aufarbeitung der Mutterlauge wurde die des Versuches V benützt, welche entsprechend der Menge der aufgewendeten Kynurensäure am ehesten auch Nebenproducte in namhafteren Mengen erwarten liess. Es wurde so verfahren: Die Mutterlauge wurde mit Ammoniak neutralisirt, passend eingeengt, dann mit salpetersaurem Blei ausgefällt. Die Fällung wurde nach Überführung des Bleies durch Schwefelwasserstoff

in Schwefelblei mit lauem Wasser ausgezogen und die erhaltene Lösung mit essigsaurem Kalk gefällt. Das Filtrat vom oxalsauren Kalk wurde auf ungefähr 300 CC. abgedunstet und dann in einer Probe mit essigsaurem Kupfer versetzt. Da sich nach mehreren Stunden nur Spuren einer missfärbigen Trübung zeigten, so wurde das Filtrat vom oxalsauren Kalk mittelst Ammoniak und kohlensauren Ammon vom überschüssig zugesetzten Kalksalz befreit, die kalkfreie Salzlösung auf ein kleines Volumen gebracht und dann mit Salzsäure ausgefällt. Es fielen bräunlich gefärbte, blättchenförmige, glitzernde Krystalle aus, 0·87 Grm., die sich leicht in Äther lösten; sie begannen bei 181° C. zu sublimiren und schmolzen bei 184—185° C., sind also unreine Kynursäure. Das Filtrat (u. Waschwasser) von dieser Krystallisation, in welchem die Salzsäureverbindung der Amidobenzoësäure erwartet wurde, hinterliess beim Abdunsten nur Spuren eines gefärbten organischen Rückstandes. Es darf also angenommen werden, dass eine erheblichere Menge von Amidobenzoësäure überhaupt nicht anwesend war.

Die durch essigsauren Kalk erhaltene Fällung wog bei 100° C. getrocknet 2·54 Grm. Sie erwies sich als reiner oxalsaurer Kalk, nachdem sie von Spuren mitgefallner fremder organischer Substanz (muthmasslich Kynursäure) durch Auflösen in Salzsäure und Fällen mit Ammoniak befreit worden war.

0·3359 Grm. des bei 100° C. getrockneten Kalksalzes gaben schwach geglüht 0·2270 Grm. CO_3Ca, % Ca 27·06.

	$C_2O_4Ca+H_2O$	Gefunden
Ca	27·39	27·06

Die Ausbeute von Kynursäure ist im Versuch V um 7·04 Grm. gegen die theoretische zurück. Da bei einer blossen Spaltung der 7·04 Grm. in Oxalsäure und Amidobenzoësäure schon 4·47 Grm. oxalsauren Kalkes angetroffen werden müssten, so ergeben die oben angeführten 2·54 Grm. oxalsauren Kalkes, dass auch ein guter Theil etwa gebildeter Oxalsäure mit verbrannt wurde.

Dass bei der Oxydation ein Theil des Stickstoffes in Form von Ammoniak abgehe, wurde in einem Versuch mit reiner Kynurensäure nachgewiesen.

Die Aufarbeitung des Rohproductes der Oxydation bot durch die Zersetzlichkeit des letzteren grosse Schwierigkeiten. Wie später dargethan werden wird, verträgt die Kynursänre die Behandlung mit heissem Wasser nicht, ohne sich theilweise zu zersetzen. Man verfährt desshalb zur weiteren Reinigung des Rohproductes am besten so, dass man dasselbe in Äther löst, die ätherische, gelbrothe Lösung mit Blutkohle behandelt und nachdem der überschüssige Äther abdestillirt worden ist, in wenig laues Wasser giesst. Die ersten ausfallenden Antheile der Säure sind weiss, indessen der Äther bei fortschreitendem Abdunsten rein carminroth erscheint, also Spuren eines stark färbenden rothen Farbstoffes enthält, welcher mit dem völligen Abdunsten des Äthers die bisher weisse Krystallmasse wieder blass röthlich färbt. Die gequollene, sehr wasserhaltige Krystallmasse wird mit etwas kaltem Wasser gewaschen, dann gepresst und bei Zimmertemperatur getrocknet, um die eben angegebene Behandlung (Lösen in Äther etc.) zu wiederholen. Ist dies drei- oder höchstens viermal geschehen, so ist die Säure dann völlig, oder nahezu völlig weiss, seideglänzend und vollkommen rein. Schon nach einmaligem Auflösen in Äther und Aufnehmen in Wasser variirte der Schmelzpunkt nur mehr zwischen 189 bis 192° C.

Der Name Kynursäure ist beibehalten worden theils um die Abstammung der Säure zu bezeichnen und der Kürze halber, zum Theil auch desshalb, weil die Angaben über ihr Verhalten überhaupt die ersten näheren Angaben sind, welche über die Oxalylorthoamidobenzoësäure (abgesehen von deren Zersetzungsgleichung) bekannt werden.

Kynursäure.

Die Kynursäure krystallisirt aus Äther in Drusen, bestehend aus stärker entwickelten Nadeln; dieselben sind hart, knirschen beim Zerdrücken unter dem Glasstab. Wird die ätherische Lösung der Säure über lauem Wasser abdunsten gelassen, so erhält man einen weichen Filz mikroscopischer, prismatischer Nadeln. Die Säure löst sich schon beträchtlich in der Kälte in Aether und Alkohol, sehr leicht in beiden in der Wärme; in

kaltem Wasser ist sie schwer löslich. 1 Theil Säure erfordert zur Lösung ungefähr 890 Theile Wasser[1] von 10°C.

Die Säure ist zweibasisch; sie bildet saure und neutrale Salze. Ihr Character als einer Amidosäure ist nur schwach ausgeprägt, am ehesten noch in ihrer Fällbarkeit durch Platinchlorid und durch einige andere Metallsalze, so salpetersaures Silber, salpetersaures Quecksilberoxydul, Eisenchlorid. Mit Platinchlorid versetzt trübt sich die kalt bereitete wässerige Lösung der Säure und scheidet zarte Nadeln aus; Alkoholzusatz löst die Nadeln auf, Wasser wäscht sie weiss.

Eine Probe der Säure (0·2—0·3 Grm.) mit einem Gemisch von Ätzkalk und kohlensaurem Kalk geglüht, gab, nebst Spuren eines Sublimates, Öltröpfchen, welche nach Zusatz von etwas chromsauren Kalium und Schwefelsäure die intensive Violettfärbung der Anilinreaction zeigten.

Salze der Kynursäure.

Neutrales Ammonsalz. Wird die freie Säure in verdünntem, wässrigen Ammoniak gelöst und die Lösung nach geeignetem Einengen auf dem Wasserbad über Schwefelsäure abdunsten gelassen, so trocknet die Lösung an den Rändern flachhöckerig mit dendritisch verzweigten Zacken, später in einzelnen grösseren, glatten, seideglänzenden Wülsten ein, zwischen welchen der Boden des Gefässes frei wird. Die Krystallmasse besteht aus verfilzten mikroscopischen Nadeln und ist das neutrale Ammonsalz. Dasselbe hat lufttrocken die Formel

$$C_9H_5NO_5(NH_4)_2;$$

es ist krystallwasserfrei; eine Zeit lang ($^3/_4$ Std.) bei 100°C getrocknet erwies es sich als beständig.

0·2328 Grm. des lufttrockenen Salzes gaben Volum N 34·8 CC bei 10·0°C und 719·96 Mm. reducirtem Barometerstand; in Grm. N 0·039962, % N 17·16

	$C_9H_5NO_5(NH_4)_2$	Gefunden
N	17·28	17·16

[1] Die gewogene, bei 10° gesättigte Lösung der Säure wurde als Ammonsalz eingedampft; aus dem Gewichte des letzteren ist das der Säure berechnet.

Saures Kaliumsalz. Das saure Kaliumsalz wurde aus dem neutralen (durch Auflösen gewogener Mengen von Säure und kohlensaurem Kalium erhaltenen) Salze dargestellt. Die Lösung des neutralen Salzes wurde mit etwas überschüssiger freier Säure auf dem Wasserbade eine zeitlang digerirt, dann mit Alkohol-Äther ausgefällt, mit Äther gewaschen, schliesslich abgepresst. So dargestellt erscheint das saure Kaliumsalz als eine amorphe, weisse Masse. Es ist im kalten Wasser löslicher als die freie Säure, aber immer noch schwer löslich. Die Lösung des sauren Kaliumsalzes wird durch Chlorcalium, Chlorbaryum, salpetersaures Silber, essigsaures Kupfer gefällt. Lufttrocken enthält es Krystallwasser und hat die Zusammensetzung $C_9H_6NO_5K+\frac{1}{2}H_2O$ bei 100°C getrocknet, giebt es sein Krystallwasser ab.

0·3124 Grm. verloren bei 100° getrocknet H_2O 0·0111 Grm., % H_2O 3·55

$C_9H_6NO_5K+\frac{1}{2}H_2O$	Gefunden
H_2O.....3·51%	3·55%

0·1933 Grm. des bei 100° getrockneten Salzes gaben mit Schwefelsäure versetzt und geglüht SO_4K_2 0·0689 Grm., entsprechend K 0·309037, % K 15·98

$C_9H_6NO_5K$	Gefunden
K....15·80	15·98

Saures Baryumsalz. Das saure Baryumsalz fällt in Form eines pulverigen Niederschlages, wenn die Lösung des sauren Kaliumsalzes mit Chlorbaryum versetzt wird. Der Niederschlag ist lufttrocken seideglänzend; er besteht aus mikroskopischen Nadeln. Das lufttrockene Salz führt Krystallwasser und hat die Zusammensetzung $(C_9H_6NO_5)_2$ Ba+H_2O; es gibt bei 100°C getrocknet sein Krystallwasser ab.

0·2127 Grm. verloren bei 100°C getrocknet H_2O 0·0064 Grm. % H_2O 3·00

$(C_9H_6NO_5)_2Ba+H_2O$	Gefunden
H_2O.... 3·15%	3·00

0·2484 Grm. des bei 100° C getrockneten Salzes gaben CO_2 0·3335 Grm., H_2O 0·0503 Grm., CO_3Ba 0·0877 Grm. entsprechend Ba 0·06962 Grm., CO_2 0·01961 Grm.

Gesammte CO_2 0·3531, %C 38·77; %H 2·40 %Ba 24·54.

0·2063 Grm. des bei 100°C getrockneten Salzes gaben Volum N 9·1 CC bei 14·9°C und 733·69 Mm. reducirten Barometerstand: in Grm. N 0·010468, %N 5·07.

	$(C_9H_6NO_5)_2Ba$	Gefunden
C....	39·07	38·77
H....	2·17	2·40
N....	5·06	5·07
O....	28·94	—
Ba...	24·74	24·54

Neutrales Baryumsalz. Das neutrale Baryumsalz wurde erhalten aus dem neutralen Ammonsalz durch Fällen der lauen Lösung des letzteren mittelst Chlorbaryum. So leicht auch die freie Kynursäure Oxalsäure abspaltet, als Ammonsalz erweist sie sich so beständig, dass selbst mit kochender Chlorbaryumlösung ein Salz von derselben Zusammensetzung fällt, wie bei der Fällung in niederer Temperatur. Der Niederschlag ist pulverig; er besteht aus mikroscopischen, verfilzten, prismatischen Nadeln.

Das lufttrockene Salz enthält 1 Molekül Krystallwasser, welches es, bei 100° C getrocknet, nicht abgibt; es hat die Zusammensetzung $C_9H_5NO_5Ba+H_2O$.

0·269 Grm. des bei 100°C getrockneten Salzes gaben CO_2 0·2608 Grm., H_2O 0·0507 Grm., CO_3 Ba 0·1461 Grm. entsprechend Ba 0·101557 Grm., CO_2 0·03266 Grm.

Gesammte CO_2 0·29346, %C 29·75, %H 2·09, %Ba37·75.

0·2724 Grm. des bei 100° getrockneten Salzes gaben Volum N 9·9CC bei 22·5°C. und 723·59 Mm. reducirten Barometerstand, in Grm. N 0·010943, %N. .4·01.

*0·2489 Grm. des mit kochender Chlorbaryumlösung gefällten Baryumsalzes gaben, bei 100° C. getrocknet, in der Analyse: CO_2 0·2419 Grm.. H_2O 0·0475 Grm., CO_3Ba 0·1357 Grm., entsprechend Ba 0·094328, CO_2 0·030339 Grm.

Gesammte CO_2 0·272239 Grm., % C. 29·83, % H 2·12, %Ba 37·89.

	$C_9H_5NO_5Ba+H_2O$	Gefunden	
C	29·85	29·75	29·83*
H	1·93	2·09	2·12
N	3·87	4·01	—
Ba	37·81	37·75	37·89
O	26·53	—	—

Neutrales Kalksalz. Setzt man einer wässerigen, lauen Lösung des neutralen Ammonsalzes Chlorcalcium zu, so entsteht nach kurzer Zeit eine körnige, krystallinische Ausscheidung zunächst an den Stellen der Gefässwand, die der Glasstab beim Umrühren berührte. Die Kryställchen glitzern stark und sind mit freiem Auge als prismatisch erkennbar. Nach seinem Aussehen ist dieses Salz der Kynursäure das am meisten characteristische. Unter dem Mikroskop erweisen sich die Krystalle als meist zu Drusen verwachsene Prismen, deren freies Ende beiderseits zugeschärft ist.

Das lufttrockene Salz enthält Krystallwasser und hat die Zusammensetzung $C_9H_5NO_5Ca+2^1/_2H_2O$. Es gibt, bei 100° C. getrocknet, sein Krystallwasser nicht ab.

0·2736 Grm. des bei 100° C. getrockneten Salzes gaben CaO 0·0529 Grm., % Ca 13·81.

0·2957 Grm. bei 100° C. getrockneten Salzes gaben verbrannt CO_2 0·4022 Grm., % C. 37·09, H_2O 0·0897 Grm., % H. 3·37.

Zu dieser Analyse ist die Substanz wegen ihrer Schwerverbrennlichkeit mit chromsaurem Kalium gemischt worden.

	$C_9H_5NO_5Ca+2^1/_2H_2O$	Gefunden
C	36·98	37·09
H	3·42	3·37
N	4·79	—
Ca	13·70	13·81
O	41·09	—

Basisches Kupfersalz. Das basische Kupfersalz wird aus dem neutralen Ammonsalz erhalten, wenn die Lösung des letzteren mit essigsaurem Kupfer in der Kälte gefällt wird. Es fällt als feines, blass blaugrünes Pulver, muthmasslich krystal-

linisch; dasselbe lässt bei starker Vergrösserung nur rundlich abgegrenzte, opake Formen erkennen, die nicht weiter unterschieden werden konnten.

Die kalt bereitete Lösung der freien Säure wird durch essigsaures Kupfer zwar nicht gefällt, sie zeigt aber nach längerem Stehen eine feinkörnige Ausscheidung, bestehend aus kugeligen Drusen mikroskopischer Nadeln.

Das basische Kupfersalz enthält lufttrocken Krystallwasser und hat die Zusammensetzung $2C_9H_5NO_5Cu + CuO + 4H_2O$. Bei 100° C. getrocknet gibt es 2 Moleküle seines Krystallwassers ab. Das getrocknete Salz ist heiss gelbgrün, beim Erkalten nimmt es seine frühere Farbe wieder an.

0·2935 Grm. verloren bei 100° C. getrocknet H_2O 0·0154 Grm., $\%_0 H_2O$ 5·24.

0·2864 Grm. verloren bei 100° C. getrocknet H_2O 0·0153 Grm., $\%_0 H_2O$ 5·34.

$2C_9H_5NO_5Cu + CuO + 4H_2O$	Gefunden
$2H_2O$ .... 5·20	5·24 5·34

0·2506 Grm. bei 100° C. getrocknet, gaben verbrannt CO_2 0·2980 Grm., $\%_0$C. 32·43 H_2O 0·0521 Grm., $\%_0$H 2·31; CuO 0·0910 Grm., entsprechend Cu 0·07276 Grm., $\%_0$ Cu 29·03.

0·2700 Grm. des bei 100° C. getrockneten Salzes gaben Volum N 10·6 CC. bei 20·2° C. und 729·133 Mm. reducirtem Barometerstand; in Grm. N 0·011898, $\%_0$ N 4·40.

$2C_9H_5NO_5Cu + CuO + 2H_2O$	Gefunden
C ..... 32·93	32·43
H ..... 2·13	2·31
N ..... 4·26	4·40
Cu..... 28·95	29·03
O ..... 31·71	—

Die Veränderung der Kynursäue beim Erhitzen auf die Temperatur ihres Schmelzpunktes.

Bei einer Temperatur in der Nähe von 189° C. schäumt die Kynursäure auf und gibt neben geringen Mengen eines krystallinischen Sublimates eine schwach gelbgefärbte, rasch erstarrende

Schmelze.[1] Die Erscheinungen sind dieselben, ob man die Schmelze im Capillarrohr vornimmt, oder ob man grössere Mengen von Säure zum Schmelzen bringt. Um die dabei stattfindende Veränderung zu untersuchen, wurden 2 Grm reiner lufttrockener Säure in einem weiteren Proberohr bei 189—191° im Ölbade erhitzt, bis die ganze Masse niedergeschmolzen war, zuletzt kurze Zeit bis 201° C. Um das Sublimat zu sondern, wurde das Rohr an der untern Sublimatgrenze abgesprengt; die Schmelze wurde vom Glase mechanisch getrennt. Sie wog 1·07 Grm.; die wirkliche Ausbeute ist wohl als etwas grösser anzunehmen.

Die Schmelze schmeckt intensiv bitter. Sie ist schwer löslich in heissem Benzol, Äther, Alkohol, Wasser. Äther entzog beim Aufkochen etwas gefärbte Masse. Hingegen ist sie leicht löslich in Alkalien und wird aus der Lösung in Alkalien durch Salzsäure (flockig) gefällt.

Die Analyse der durch Auflösen in verdünntem Ammoniak und Fällen mit Salzsäure erhaltenen Substanz gab Zahlen, welche dafür sprachen, dass keine einheitliche Verbindung vorliege; sie lassen übrigens vermuthen, dass die zum Schmelzen erhitzte Kynursäure nicht blos Kohlensäure, sondern auch Wasser abgegeben habe.

In Anbetracht des angegebenen Verhaltens der Schmelze und der Kostbarkeit des Materiales wurde die weitere Untersuchung aufgegeben.

Zersetzung der Kynursäure durch Wasser und durch verdünnte Salzsäure.

Die Kynursäure löst sich leicht in heissem Wasser und krystallisirt beim Erkalten auf dem Wasserbade in längeren seideglänzenden Nadelbüscheln aus. Die Krystallisation scheint vollkommen einheitlich zu sein. Hat man aber etwas grössere Sub-

[1] Bei sehr langsamem Erhitzen tritt bisweilen gar kein Schäumen ein und die Säure zersetzt sich unmerklich; sie bleibt dann starr, auch wenn sie über 200° C. erhitzt wird. Umgekehrt kann es auch bei vorsichtigem Erhitzen geschehen, dass die Säure bei 190° noch nicht geschmolzen ist und dass sie erst richtig, oder sogar etwas niedriger als die Regel ist, schmilzt, wenn man die Temperatur um 4—5° sinken lässt und dann wieder steigert.

stanzmengen in Lösung gebracht, so bemerkt man bisweilen an dem freien, kälteren Theil des Gefässes Spuren eines Sublimates von stark glitzernden Blättchen, welche die Anwesenheit einer mit Wasserdämpfen flüchtigen Säure verrathen. Wägt man die zurückerhaltene Krystallmenge und den eingedampften Rückstand ihrer Mutterlauge, so ist deren Gewicht jedesmal weit unter dem Gewicht der Ausgangsmenge. Zugleich zeigt die Mutterlauge die Anwesenheit von Oxalsäure. Schon nach dieser Beobachtung war nicht mehr zu zweifeln, dass beim Umkrystallisiren der Säure aus Wasser dieselbe Zersetzung stattgefunden haben werde, welche Friedländer und Ostermaier mittelst verdünnter Salzsäure an der Carbostyrilsäure bewerkstelligt hatten. In der That zersetzt sich die Kynursäure vollständig in gleichem Sinne wie die Carbostyrilsäure, wenn ihre wässerige Lösung mit verdünnter Salzsäure eingedampft wird oder wenn die wässerige Lösung für sich allein eine Zeit lang nahe bei 100° C. erhitzt wird. Zur Probe für letzteres Zersetzungsverfahren wurden 2·5 Grm. Kynursäure mit etwas Wasser im geschlossenen Rohr durch 6 Stunden nahe an 100° C. (im Wasserbade erhitzt.) Der Rohrinhalt wurde auf Oxalsäure und Amidobenzoësäure verarbeitet, also der Reihe nach ausgefällt zunächst mit essigsaurem Kalk, das Filtrat mit essigsaurem Kupfer.

Die Fällung durch essigsauren Kalk wurde zur Reinigung in Salzsäure gelöst, mit Ammoniak wieder gefällt und dann zur Analyse verwendet.

0·2990 Grm. des bei 100° getrockneten Salzes gaben schwach geglüht CO_3Ca, 0·2046 Grm., % Ca 27·37

	$\underbrace{C_2O_4Ca + H_2O}$	Gefunden
Ca	27·39	27·37

Die Fällung durch essigsauren Kalk wog bei 100° C. getrocknet 1·42 Grm.; diese sind durch die Analyse als oxalsaurer Kalk ausgewiesen.

Gemäss der Formelgleichung

$$C_6H_4\begin{matrix}COOH\\NH\end{matrix} . CO.COOH + H_2O = C_6H_4\begin{matrix}COOH\\NH_2\end{matrix} + \begin{matrix}COOH\\COOH\end{matrix}$$

hätten aus 2·5 Grm. Kynursäure 0·98 Grm. Oxalsäure erhalten werden sollen. Die 1·42 Grm. oxalsauren Kalkes entsprechen 0·87 Grm. Oxalsäure, d. i. 89·1 % der berechneten Menge.

Die aus der Kupferfällung durch Schwefelwasserstoff frei gemachte Säure, ob nun verdünnte Salzsäure oder Wasser allein zur Zersetzung angewendet worden war, krystallisirt in dünnen, grösseren Blättchen; ihre wässerige Lösung fluorescirt violett, noch mehr ihre Lösung in Äther. Die Krystalle schmecken süss, sublimiren leicht und schmelzen bei 141—142°. Ihre Zusammensetzung ist lufttrocken $C_7H_7NO_2$.

0·2325 Grm. gaben CO_2 0·5205 Grm. % C 61·05, H_2O 0·111 Grm., % H 5·30.

0·2273 Grm. gaben Volum N 21·7 CC. bei 26·1° C. und 718·262 Mm. reducirten Barometerstand; in Grm. N 0·023522, % N 10·34.

	$C_7H_7NO_2$	Gefunden
C	61·31	61·05
H	5·11	5·30
N	10·22	10·34
O	23·35	—

Die wässerige Lösung der Schwefelsäureverbindung der Säure gibt beim Erhitzen mit salpetrigsaurem Kalium unter Entwicklung eines farblosen Gases eine Oxysäure von der Zusammensetzung $C_7H_6O_3$.

0·1882 Grm. gaben CO_2 0·4195 Grm., % C..60·79, H_2O 0·0746 Grm. % H..4·40.

	$C_7H_6O_3$	Gefunden
C	60·86	60·79
H	4·34	4·40
O	34·78	—

Die Oxysäure hat die allgemeinen Eigenschaften der Salicylsäure; sie schmilzt bei 154—155° C und gibt in wässriger Lösung mit einem Tropfen Eisenchlorid eine intensiv violette Farbenreaction.

Die Amidosäure ist also die Orthoverbindung und die Kynursäure Oxalyl-ortho-amidobenzoësäure. Die empirische

Formel der lufttrockenen Kynursäure $C_9H_7NO_5 + H_2O$ ist demnach aufgelöst zu schreiben:

$$C_6H_4 \begin{cases} (1)\,COOH \\ (2)\,NH\,.\,CO\,.\,COOH \end{cases} + H_2O$$

Die aus Kynurin durch die Oxydation erhaltene Säure gab dieselben Zersetzungsproducte.

Synthese der Kynursäure.

Die Kynursäure kann aus den Componenten, in welche sie durch Wasseraufnahme zerfällt, wieder hergestellt werden.

P. Griess[1] erhielt eine Oxalylmetaamidobenzoësäure durch Erhitzen von trockener Oxalsäure und Metaamidobenzosäure im geschlossenen Rohr auf ungefähr 180° C. Nach derselben Reaction wird unter passend abgeänderten Bedingungen auch die Oxalylorthoamidobenzoësäure erhalten.

Wird ein inniges, fein zerriebenes Gemenge ungefähr gleicher Theile trockener Oxalsäure und o Amidobenzoësäure (aus O Nitrobenzoësäure) in einem offenen Kölbchen im Ölbad zwischen 115 bis 135° C erhitzt, so beginnt die Masse bei etwa 115° feucht zu werden, alsbald verflüssigt sie sich unter lebhaftem kleinblasigen Schäumen und die Kölbchenwand bethaut sich an den kälteren Stellen mit Wasserdunst. In kurzer Zeit, bei Mengen von 2 bis 3 Grm. in einigen Minuten, wird die Masse wieder trocken und fest und die Reaction ist beendet. Zum Schlusse wurde die Erhitzung vorübergehend bis auf 145—150° C gesteigert.

Die Reactionsmasse wurde zur Entfernung überschüssiger Oxalsäure mit kaltem Wasser ausgezogen, dann mit verdünntem wässerigem Ammoniak in Lösung gebracht und mit Salzsäure gefällt. Die krystallinische, nur schwach gefärbte Fällung, wurde zur weiteren Reinigung, wie bei der Kynursäure angegeben ist, behandelt.

Die so erhaltene Säure hat die Eigenschaften der Kynursäure. Sie schmilzt wie letztere bei 188—189° unc. Die freie Säure enthält 1 Molekül Krystallwasser, sie gibt dieses bei 100°C ab und ist bei dieser Temperatur getrocknet, beständig.

---

[1] Berl. Ber. XVI. 336.

0·2821 Grm. bei 100° getrocknet verloren H_2C_2 0·0218 Grm. $^0/_0H_2O$...7·72

$C_9H_7NO_5+H_2O$	Gefunden
H_2O.....7·92$^0/_0$	7·72

0·2407 Grm. der bei 100° getrockneten Säure gaben CO_2 0·4564 Grm., $^0/_0C$...51·71, H_2O 0·0732 Grm., $^0/_0H$...3·37.

$C_9H_7NO_5$	Gefunden
C.....51·67	51·71
H..... 3·34	3·37

Zur weiteren Prüfung wurde das neutrale Baryumsalz dargestellt. Dasselbe hat die Eigenschaften und die Zusammensetzung des beschriebenen Baryumsalzes der Kynursäure.

0·2602 Grm. des bei 100° getrockneten Salzes gaben geglüht CO_3Ba 0·1413 Grm., $^0/_0Ba$ 37·74; $C_9H_5NO_5Ba+H_2O$ verlangt $^0/_0Ba$...37·81.

Jenes Merkmal, durch welches die Carbostyrilsäure am meisten von der Kynursäure sich unterscheidet, nämlich die Neigung der ersteren beim Trocknen auf 100° C. unter Kohlensäureabgabe sich theilweise zu zersetzen[1], kommt der Oxalyl-o-amidobenzoësäure nicht zu. Das abweichende Verhalten der Carbostyrilsäure dürfte eine genügende Erklärung in dem Umstande finden, dass dieselbe zur Analyse aus heissem Wasser umkrystallisirt worden ist und hiebei theilweise zersetzt worden war.

Oxalyl-o-amidobenzoësäure wurde aus Chinolinderivaten bisher erhalten: aus Carbostyril (P. Friedländer u. H. Ostermaier)[2], aus Acetyltetrahydrochinolin[3] (L. Hoffmann und W. Koenigs), aus Kynurensäure, beziehungsweise Kynurin. Ein ähnliches Resultat gab ferner die Oxydation des Chinaldins, welche die Acetylanthranilsäure lieferte. (O. Doebner u. W. v. Miller).[4]

Es scheint also der Übergang in anilidartige Verbindungen der Typus zu sein, nach welchem Chinolinderivate zerfallen, wenn der Pyridinkern oxydirt wird. Welche Folgerung für die nähere

---

[1] Berl. Ber. XV. 332. — [2] L. c. — [3] Berl. Ber. XVI. 734. — [4] Berl Ber. XV. 3075.

Zusammensetzung der Kynurensäure aus dem Umstande abzuleiten sei, dass die Säure bei der Oxydation mit M_nO_4K eben im Pyridin — und nicht im Benzolkern angegriffen wird, muss weiteren Untersuchungen vorbehalten bleiben. Ich werde auf diesen Gegenstand zurückkommen.

Aus dem Oxydationsergebniss folgt zunächst, dass die Carboxyl- und die Hydroxylgruppe der Kynurensäure in dem Pyridinkern derselben enthalten sind. Auf die weiter zu ziehenden Folgerungen gehe ich vorderhand nicht ein. Ein einfacher Weg, über die Function der Carboxyl- und Hydroxylgruppe näheren Aufschluss zu erhalten scheint zu sein, sowol Kynurensäure als Kynurin in passende Chinolin-Disubstitutionsproducte überzuführen, da die im Pyridinkern disubstituirten Chinoline bereits vollständig bekannt geworden sind. Beobachtungsmateriale hierüber habe ich bereits gesammelt.

Anlangend das Kynurin, so dürfte schon sein Verhalten in der Kalischmelze in den Stand setzen, die Stellung seines Hydroxyls anzugeben.

Zur Kenntniss des Allylharnstoffs.

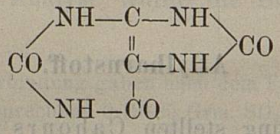
Von **Rudolf Andreasch.**

(I. Abhandlung.)

(Aus dem Laboratorium des Prof. Maly in Graz.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 3. Jänner 1884.)

Das Studium der mannigfaltigen Umsetzungsproducte der Harnsäure lässt dieselbe als ein Diureïd einer Säure mit drei Kohlenstoffatomen im Moleküle erscheinen; von den diese Ansicht zum Ausdruck bringenden Constitutionsformeln erscheint die von Medikus[1] aufgestellte



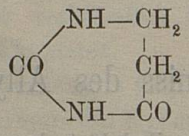
den Thatsachen am besten Rechnung zu tragen und auch den meisten Anklang gefunden zu haben. Wenn auch zur definitiven Begründung der durch obiges Schema ausgedrückten Constitution noch manche Frage zu lösen ist, so lässt sich doch heute schon mit einiger Sicherheit annehmen, dass eine wirkliche, d. h. für die Theorie nutzbringende Synthese der Harnsäure[2] ein Harnstoffderivat zum Ausgangspunkte nehmen muss, das eine ringförmige Kette mit drei untereinander verbundenen Kohlenstoffatomen bildet, von welchen höchstens eines derselben und zwar ein mit

---

[1] Annal. Chem. Pharm. **175**. 24.

[2] Die von Horbaczewsky jüngst (Monatshefte f. Chemie. **3**. 796) als Synthese der Harnsäure bezeichnete Schmelzoperation gibt, ganz abgesehen von der minimalen Ausbeute, keinen Einblick in die Constitution dieser Verbindung.

einem Stickstoffatome verbundenes als Carbonyl vorhanden sein darf. Ein solches als Hydantoïn der C_3-Reihe anzusprechendes Ureïd



wird sich vermuthlich aus der β-Amidopropionsäure gewinnen lassen; doch auch der bereits drei Kohlenstoffatome in der Seitenkette enthaltende Allylharnstoff schien umsomehr einer Untersuchung in dieser Richtung werth zu sein, als durch die ungesättigte Allylgruppe die Möglichkeit der Anlagerung von Brom gegeben war, und sich bei einem solchen Derivate durch Abspaltung von Bromwasserstoff ein ringförmiger Zusammenschluss erwarten liess. Diese Idee lag der folgenden Untersuchung zu Grunde und wenn diese auch bisher zu keinen entscheidenden Resultaten führte, so wurden doch manche Beobachtungen gemacht, die hier mitgetheilt werden sollen.

Allylharnstoff.

Diese Verbindung stellten Cahours und Hofmann[1] im Jahre 1857 durch Einwirkung von Allylisocyanat auf Ammoniak dar und beschreiben sie als in Wasser und Alkohol leicht lösliche Krystalle. Später wurde derselbe Körper von Maly[2] bei der Zersetzung des Oxalylthiosinamins (Allylthioparabansäure) durch Silbernitrat erhalten.

Zur Darstellung in grösserer Menge schien die Umsetzung von Allylaminsulfat mit Kaliumpseudocyanat der geeignetste Weg zu sein.

Das Allylamin wurde nach der Methode von Hofmann[3] durch Erhitzen von Allylsenföl mit concentrirter Schwefelsäure

---

[1] Annal. Chem. Pharm. **102**. 299.

[2] Sitzungsber. der Wiener Akademie d. Wissensch. 1868. **57**, 583; Chem. Centralbl. 1869. 340.

[3] Berichte d. deutschen chem. Gesellsch. **1**, 182.

Über die Erden des Gadolinits von Ytterby.

Von Dr. **Carl Auer v. Welsbach.**

(Aus dem Universitäts-Laboratorium des Prof. Dr. A. Lieben.)

II. Abhandlung.

(Mit 2 Tafeln.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 20. December 1883.)

Das Spectralverfahren.

Wegen des leichteren Verständnisses dieser Untersuchungen erscheint es zweckmässig, diesen Theil dem mehr chemischen voranzustellen, und wegen des noch grösseren Umfanges des letzteren beide getrennt zu publiciren.

Das wesentlich Neue, das diese Arbeit bietet, ist eine bisher nicht zur Anwendung gebrachte Methode der Lichtgewinnung für Spectralzwecke, bei welcher es möglich ist, ohne irgendwie grössere experimentelle Hülfsmittel, die Empfindlichkeit der spectralanalytischen Prüfung bis zu einer weiten Grenze zu steigern.

Es ist dies nothwendig, wenn einerseits ein endgiltiger Aufschluss über die Reinheit vieler bisher dargestellten Präparate, anderseits ein klarer Einblick in die Zusammensetzung der verschiedenen Fractionen erhalten werden soll, da das Funkenspectrum für diese Untersuchungen in den meisten Fällen ausschliesslich zur Entscheidung heranzuziehen ist, um so mehr, wenn manche bisher als charakteristisch bezeichnete Reactionen sich als trügerisch herausstellen, wie ich in der späteren Publication nachweisen werde.

Eine der Schwierigkeiten, einen derartigen Aufschluss zu erhalten, liegt in dem an und für sich so ausserordentlichen Glanze und der überaus grossen Empfindlichkeit des Yttriumspectrums.

Da nun das Yttrium der überwiegende Bestandtheil der Ytterit-Erden des Gadolinits ist und die Trennung, wie bekannt, keine leichte ist, ferner von den übrigen nicht alle helle Spectren besitzen, so fällt dieses Moment so schwer in's Gewicht.

Ähnlich verhält es sich bei allen das Ytterbium als Hauptbestandtheil enthaltenden Fractionen.

Es ist selbstverständlich, dass unter solchen Umständen die Anwendung von Strömen so geringer Intensität wie der durch eine Leydnerflasche condensirte Strom eines mittleren Rhumkorff-Inductionsapparates ist, in Bezug auf die Untersuchung jener „Yttererde-Fractionen" auf die bestimmt vorhandenen Beimengungen anderer Körper kein Resultat ergab.[1]

Das Yttriumspectrum schien überall allein zu bestehen.

Die experimentellen Hülfsmittel müssten also um Bedeutendes erhöht werden.

Die Ströme grosser Ruhmkorff-Apparate, durch mehrere Flaschen geladen, geben unter Umständen allerdings glänzende Spectra.

Ich unterlasse es schon an dieser Stelle näher darauf einzugehen, weil ich weiter unten auf den Vergleich dieser Untersuchungsmethode mit der neuen eingehen werde.

Bekanntlich ist der Intensität der Ströme einer Inductions-Rolle eine nahe Grenze gesetzt.

Ohne Gefahr für das Instrument kann die Intensität des Primärstromes nicht so hoch genommen werden, als es unter Umständen die Untersuchungen verlangen.

Da der nun zu den Versuchen zu verwendende Strom nothwendigerweise eine solche Spannungsdifferenz haben müsste, um eine mehrere Millimeter betragende Luftschichte zu durchbrechen, so würde die Polsubstanz mit Heftigkeit zerstäubt

---

[1] Wie gering die Empfindlichkeit ist, mag sich aus folgendem Falle ergeben; man folgerte nicht mit Unrecht daraus, dass die Spectralanalyse nicht das beste Untersuchungsmittel wäre, sondern auf diesem Gebiete vorerst der Wage die Entscheidung zufiele. Als Nilson während seiner Untersuchungen über das Ytterbium und Scandium Thalén ein Präparat zur Spectralprüfung übergab, erklärte letzterer dasselbe als reines Ytterbin; indess das Äquivalentgewicht ergab unzweifelhaft, dass dasselbe etwa drei Procente Scandium enthielt.

werden und es würde sich nicht aus den entwickelten Dämpfen eine genügend lange und gutleitende Brücke herstellen lassen, ohne die vom übergehenden Strome dann umhüllten Pole nicht bis zum Glühen zu erhitzen.

Um die störenden Umstände zu beseitigen, die der Anwendung von intensiven Strömen in den Weg stehen, gibt es indess ein Mittel; nämlich eine Brücke metallischer Dämpfe, die von Pol zu Pol reicht, vom Anbeginne der Entladung herzustellen, das heisst dem Strome die Aufgabe nicht mehr selbst zu überlassen, sich Bahn zu brechen.

Man kann dann die Potentialdifferenz des Stromes um Enormes erniedrigen, um doch die ganz gleichen, wenn nicht noch besseren Resultate zu erzielen.

Das grösste Licht strahlt dann die Brücke aus; ähnlich dem Verglühen eines dünnen Drahtes zwischen den Polen einer Batterie.

Die directe Herstellung metallischer Dämpfe zwischen fixen Polen, stiesse wenigstens in den meisten Fällen auf unüberwindliche experimentelle Schwierigkeiten.

Dass es verschiedene Wege gibt, diese Versuchsbedingungen zu verwirklichen, unterliegt keinem Zweifel. Es handelt sich nur darum, dies in möglichst einfacher Weise zu thun.

Die Menge Dampf, die genügt, die Brücke herzustellen, ist, wie man sehen wird, überaus klein.

Ich supponire zwei aus Drahtstücken, etwa Kupferdraht gebildete Pole.

Man schalte sie nun ein in einen Strom von bedeutender Intensität, vielleicht dem von vier Bunsen'schen Elementen.

Werden nun die Drähte unter Reibung übereinander hinweg geführt, so wird eine Spur der Substanz abgerieben, die von dem Drahte vor sich her geschoben wird. Der Strom ist vollständig geschlossen. Im letzten Augenblicke der Berührung der beiden Pole concentrirt sich die Intensität des Stromes auf diese kleinen Theilchen, sie sofort zum Verdampfen erhitzend. In diesem Momente der Dampfbildung soll ein Strom von gleichfalls bedeutender Intensität und solcher Spannungsdifferenz, dass er in der gebildeten Dampfschichte seine Brücke findet, übergehen.

Die Bewegung der Pole ist vorgeschritten und rasch, bevor der secundäre Strom zu Ende, hat sich die Dampfschichte ver-

längert. Nun findet auch der zweite Strom jenen Widerstand, um die gebildete Brücke in starkes Glühen zu versetzen.

Der unmittelbar dem galvanischen Strome nacheilende Strom ist leicht gefunden: der Extrastrom.

Die Extrastromspirale, in der die günstigste Form für die Erzeugung intensiver Inductionsströme gegeben ist, ersetzt hier den Ruhmkorff-Apparat sammt den Flaschen.

Die Energie des galvanischen Stromes ist so in geeigneter Weise umgestaltet.

Folgendes einfache Experiment, das leicht anzustellen ist und wohl oft genug angestellt worden ist, lässt das Princip instructiv darstellen.

Es sei eine aus etwa 1000 Windungen eines $2^1/_2$ Mm. dicken Drahtes erzeugte Magnetisirungsspirale mit ungefähr 3 Cm. starkem und 20 Cm. langem Eisenkerne gegeben. Man schalte dieselbe in eine 4zellige Bunsen'sche Batterie ein.

Beim Öffnen zeigt sich, falls es ohne besondere Reibung geschah, ein kleiner, aber heller Funke. Ungleich glänzender wird die Erscheinung, sobald das Öffnen unter Reibung der Pole geschieht. Ein 3—4 Mm. langer hellleuchtender Funke zeigt den Weg, den der nacheilende Extrastrom genommen. Untersucht man das Spectrum dieses Funkens, so zeigt sich ein überaus glänzendes Spectralphänomen.

Befeuchtet man die Pole mit Substanz, so tritt die Erscheinung noch blendender auf; dabei leuchtet der Funke nur in dem Lichte, das von der in Dampf verwandelten Polsubstanz ausgestrahlt werden kann.

Mit abnehmender Reibung bei sonst gleichen Verhältnissen nimmt auch hier die Erscheinung successive an Glanz ab.

Aus dem bisher Gesagten geht es wohl a priori hervor, dass das so erzeugte Spectrum die besonders angenehme Eigenthümlichkeit besitzt, keine Luftlinien erkennen zu lassen.

Um mich später keiner Wiederholung schuldig zu machen, wende ich mich ohne weitere Darlegung des Allgemeinen zur Besprechung des Speciellen, des Apparates selbst, woraus sich

bei der Erörterung seines Functionirens die letzten allgemeinen Momente des Verfahrens zur Genüge erkennen lassen werden.

Der wichtigste Theil des Instrumentes[1] sind die Pole. Von ihrer Gestalt, Substanz hängt im Wesentlichen der Effect ab.

Der eine Pol besteht aus einem etwa 2 Cm. langen, scharf abgebrochenen cylinderförmigen Kohlestäbchen von etwa 5 Mm. Durchmesser; es ist bestimmt, die zu untersuchenden Körper aufzunehmen. Da entsprechende Kohlestäbe jetzt zur Erzeugung des elektrischen Lichtes im Grossen hergestellt werden, so sind sie leicht zugänglich gemacht.

Der Gegenpol ist aus Platindraht gebildet; ein etwa 3 Cm. langes, 0.6 Mm. im Durchmesser haltendes Drahtstück, das auf einem rechtwinkelig gebogenen Kupferdrahtstück angelöthet ist. Man kann sich solche Pole leicht zu Dutzenden in kurzer Zeit machen.

Der Kohlepol ist in einer Messinghülse befestigt, deren Durchbohrung so gross gewählt ist, dass die Kohle nach ein paar Feilstrichen etwa 1 Mm. tief eingesetzt werden kann; sie hält vollkommen fest und kann leicht ausgewechselt werden.

Der so vorgerichtete Pol wird nun in dem während des Ganges fix bleibenden Träger befestigt; durch mehrere Präcisionsvorrichtungen lässt sich der Pol sowohl in horizontaler als auch in verticaler Richtung verschieben. Er ist in den Apparat eingesetzt, unter einem Winkel von etwa 70° zum Horizont geneigt und wie schon gesagt, nimmt er an keiner Schwingung Theil.

Der aus Platindraht hergestellte Pol soll die Bewegung ausführen, die dem oben erwähnten Experiment nachgeahmt ist, er ist also an dem schwingenden Theile des Apparates befestigt; so zwar, dass das Instrument, kurz vor dem Ingangsetzen gedacht, an der oberen Seite des Kohlestäbchens, wenige Millimeter vom unteren Rande entfernt, sich im senkrechten Abstande von ungefähr 1 Mm. befindet.

Der Platinpol kommt dabei horizontal zu stehen und berührt die Kohle kurz vor seinem Ende.

---

[1] Siehe Abbildung. Taf. I. Die Ausführung des Apparates besorgte die Firma F. W. Hauck, Hofmechaniker in Wien.

Um die Bewegung auszuführen, ist der Platindraht an einer schwächeren Feder von quadratischem Querschnitte befestigt und diese je nach Bedürfniss der Höhe des Funkens verstellbare schwächere wird von der entsprechend stärkeren getragen.

Die stärkere Feder hält an ihrem Ende den Anker und die daneben befindliche Contactfeder Taf. I a., sie ist verschiebbar an dem zweiten Ständer Taf. I. A. befestigt.

Diese beiden Stative sind neben der Extrastromspirale, welche unter dem Anker steht, auf einem gemeinschaftlichen, massiven Fussbrette befestigt.[1]

Man wird aus diesen Angaben die Anordnung der einzelnen Theile entnehmen können, zugleich daraus ersehen, dass die Triebkraft der Strom selbst liefern soll; die nöthige Reibung erzeugt er spielend, sich die Brücke zum Theil auf mechanischem Wege vorbauend. Zum exacten Gange des Apparates ist es aber nöthig, vorerst nicht an jener Stelle des Kohlestäbchens, wo während der Untersuchung die Salzschichte des zu prüfenden Körpers sich befindet, Contact herzustellen, und damit das Instrument durch die in den Strom eingeschaltene Extrastromspirale in Bewegung zu setzen.

Es müsste so der Gang, den ich unten in seiner richtigen Art beschreiben werde, ein unregelmässiger werden, weil eben der Stromschluss von der schlecht leitenden Salzschichte abhängig gemacht würde und er dadurch nicht zu voller Intensität gelangen könnte. Um dies demnach zu erreichen, muss der erste Stromschluss unter günstigeren Bedingungen hergestellt werden. Dazu dient eine über der schon erwähnten Contactfeder angebrachte Schraube, die natürlich isolirt, am Stativ der Feder von einem Träger gehalten wird (Taf. I. b.).

Die Bewegung beginnt mit der Herstellung des Contactes zwischen den Platintheilen der Schraube und Feder. Der Strom durchläuft in diesem Augenblicke den Apparat in folgender Weise. Er tritt durch die eine Klemmschraube ein, durchläuft dann die Extrastromspirale, geht von da zum Ständer des Kohlepoles,

---

[1] Der Apparat befindet sich, um den Spectralapparat durch seine Schwingungen nicht zu stören, auf einem eigenen kleinen, aber massiv gebauten Tischchen.

von wo ihn eine Zweigleitung zur Contactschraube führt, tritt in die Contactfeder über und kehrt durch die grosse Feder und den Ständer derselben durch die zweite Klemmschraube zur Batterie zurück.

Durch die Construction dieser Theile wird es erreicht, dass der hergestellte Stromschluss nicht sofort wieder aufgehoben wird, sondern, natürlich den Apparat in voller Bewegung gedacht, einige Zeit geschlossen bleibt.

Dadurch ist dem Strome die Möglichkeit geboten, die entstehenden ihm entgegengesetzt gerichteten Inductionsströme zu überwinden, und so in voller Kraft aufzutreten.

Der kräftig erregte Elektromagnet zieht den Anker an und lässt dadurch den Platinpol mit bedeutender Kraft auf den Kohlepol auftreffen. Der momentan zu kräftige Impuls wird durch den federnden Theil zu einem schwächern noch genügend starken, aber stetigen gemacht.

Nach dem Anschlagen des Platinpoles auf die Kohle hebt sich der erste Contact auf, und es darf dabei — ein Zeichen, dass voller Stromschluss am Kohlepol eingetreten ist — nur ein kaum sichtbares Fünkchen sich bilden. Durch Regulirung der Stellung mittelst der Schrauben ist dies späterhin leicht zu erreichen.

Der Platinpol gleitet nun an dem Kohlestäbchen nach abwärts, zerreibt oder besser gesagt zerstäubt ein wenig die imprägnirte Schichte und verlässt dasselbe in vollster Bewegung begriffen. Die Entladung des Extrastromes erfolgt und ruft die schon erwähnte glänzende Erscheinung hervor.

Mit dem Auftreffen des Ankers an der Kautschukplatte, mit der der Elektromagnet umzogen ist, ist die Bewegung begrenzt.

Aus der Construction des Apparates ist nach diesen Erörterungen ersichtlich, dass der Platinpol auf seinem Rückwege die Kohle nicht mehr berühren wird; er kehrt in elliptischer Schwingung zur Anfangsstellung zurück. Mit der abermaligen Bildung des Contactes an der Schraube wird die Bewegung begrenzt und die Schwingung erfolgt von Neuem.

Die Zahl der in einer Secunde sich bildenden Funken ist genügend gross, um das Licht nicht stark intermittirend werden zu lassen.

Durch Verstellung des Kohlepoles wird der Funke auf das Maximum der Helligkeit gebracht. Meist muss der Pol gehoben

werden. Für Beobachtungen von kurzer Dauer genügt es, vor oder nach dem Ingangsetzen etwas Substanz mittelst eines Capillarröhrchens auf den Pol zu bringen.

In den meisten Fällen ist es am besten, die Chlorverbindungen zu nehmen.

Handelt es sich darum, das Spectrum lang andauernd zu machen, so muss für eine automatische Befeuchtung des Poles gesorgt werden.

Zu diesem Zwecke nähert man dem schwingenden Platinpol ein mit etwas Substanz-Lösung befeuchtetes elastisches Plättchen, etwa aus Kautschuk, Glimmer oder dergleichen.

Man kann den Pol auch direct in den Spiegel eines auf einem flachen Uhrglase vertheilten Tropfens eintauchen lassen.

Ein kleines Stativ neben der Stromspirale trägt diesen „Befeuchter".

Wenn das Kohlestäbchen nach Verlauf einer halben Stunde etwa sich am unteren Ende abrundet, so muss die dasselbe tragende Messinghülse ein wenig gedreht werden.

Welcher Pol als der positive zu schalten ist, richtet sich nach den Bedingungen.

Ist Kohle der positive, so ist das Spectrum heller, ist es der Platinpol, so sind die Linien etwas schwächer, der Hintergrund aber dunkler. In letzterem Falle treten einige Platinlinien mit auf.

Die Bewegung des Platinpoles kann je nach den Versuchsbedingungen variirt werden.

So empfiehlt es sich bei schwachen Strömen, den Pol nur an der Unterseite des Kohlestäbchens, also ohne grosse Bahn schwingen zu lassen. Die Contactschraube dient in diesem Falle nur bis zum Entstehen des Funkens, fernerhin ist sie unnöthig. Wird nämlich die zu untersuchende Substanz aufgetragen, so kann es vorkommen, dass in Folge des Widerstandes dieser Schichte der Strom nicht entstehen könnte; es genügt dann, natürlich bei Berührung der beiden Pole, den Contact auf kurze Zeit herzustellen, wodurch Schwingung eintritt und dem Strome am Kohlepol nach einiger Zeit Bahn gebrochen wird.

Das Licht erscheint bei dieser Anordnung fast ganz ruhig.

Ausschliesslich auf diese Bewegung sich stützend, kann man dem Apparate eine ausserordentlich compendiöse Form geben.

Ein Mitschwingen der Stative, das bei der erst beschriebenen Anordnung unter keiner Bedingung stattfinden darf, hat hier keinen weiteren Nachtheil. Man hat dabei vornehmlich nur darauf zu achten, auch hier die Doppelfedern anzubringen, die einerseits den ersten Anstoss mildern — im anderen Falle würde ein unerträgliches Flackern eintreten — und anderseits die volle Stromentfaltung möglich machen.

Ein einziger Trieb genügt, um das Maximum der Helligkeit zu erreichen und das Licht ruhig werden zu lassen.

Alles Übrige bleibt unverändert.

Noch ist zu erwähnen, dass man die bisher angeführten Pole auch durch entsprechende Drahtstückchen aus den meisten Metallen ersetzen kann. Natürlich treten dann die charakteristischen Metalllinien hinzu.

Drahtstücke von 1—1.5 Mm. Durchmesser eignen sich statt des Kohlepoles am besten.

Besitzt das zur Anwendung kommende Metall in Drähten von der Dicke des Platinpoles genügende Elasticität, so kann auch dieser Theil daraus gemacht werden.

Was ich in Bezug auf die Art der Schwingung oben erwähnte, gilt auch hier.

Ich will nun die verschiedenen Spectralerscheinungen im Allgemeinen beschreiben.

Schon bei einer Stromstärke von nur drei Bunsen'schen Elementen und der Anwendung von Chlorverbindungen von nicht zu schwer flüchtigen Metallen etwa von Yttrium oder Zink und dergleichen bietet das Spectrum einen prachtvollen Anblick dar. Die charakteristischen Spectrallinien leuchten in ausserordentlichem Glanze, der dadurch noch erhöht wird, dass die Metalllinien auf fast schwarzem Grunde auftreten. Jede, selbst die schwächste hebt sich deutlich ab. Dabei fehlt jedwede Luftlinie.

Bei Anwendung von Kohlepolen ist das Licht weitaus glänzender, als bei blossen Metallpolen, aber im letzteren Falle erscheint das Spectrum noch ruhiger.

Die Linien sind in diesem Falle auch in ihrer Begrenzung nach oben und unten vollkommen fix. Das ganze Spectrum erscheint unbeweglich.

Ich habe dieser Arbeit die Zeichnungen einiger Spectren zur Beurtheilung beigegeben und bemerke hiezu, dass keine mit der hellerleuchteten Scala noch feststellbare Linie fehlt. Drei Bunsen'sche Elemente lieferten den Strom.

Fig. 1 zeigt das Yttriumspectrum,

Fig. 2 das Ytterbiumspectrum,

Fig. 3 das Calciumspectrum.

Alle drei sind unter Anwendung der Chlorverbindungen erzeugt; der positive Pol war Kohle.

Fig. 4 stellt das Kupferspectrum und Fig. 5 und 6 das Silber- und Platinspectrum dar. In diesen letzteren Fällen diente das blanke Metall als Pol.

Man kann aus diesen Abbildungen entnehmen, dass namentlich bei den zum Schlusse angeführten Körpern, das Spectrum nicht völlig identisch ist mit dem des Funkens des Inductions-Apparates. Im Allgemeinen scheint eine Zunahme der Linien des brechbareren und Abnahme des weniger brechbaren Theiles zu bestehen.

Die Fixirung der Spectralerscheinung geschah nach der Bunsen'schen Methode, welche ich bei meinen Arbeiten mit grossem Vortheile anwandte.

Man entnimmt aus den Spectralzeichnungen, dass die zur Anwendung gebrachte Dispersion keine grosse war. So lange es sich nicht darum handelt ein Spectrum mikrometrisch festzustellen, also bloss für Zwecke der chemischen Untersuchung reicht sie vollständig aus; hier handelt es sich weniger um die absolute Lage der Linien, als um die Zahl derselben im Bereich eines Theilstriches. Diese kann mit genügender Genauigkeit festgestellt werden.

Die Einzeichnung erfolgt nöthigenfalls mit der Loupe.

Zur Herstellung der Normalzeichnung eines Spectrums für meinen Apparat, welche die Grundlage für die späteren Vergleiche abgibt, — im äussersten Falle werden die Spectren

direct verglichen — wende ich einen Strom an, der dem bei den späteren Untersuchungen der Fractionen angewandten möglichst gleich ist.

Da die Beurtheilung irgend eines Präparates einer „Reihe" in kurzer Zeit geschehen ist; so bediene ich mich zu derartigen Prüfungen einer Bunsen'schenTauchbatterie von 8—12 Elementen.

Die gefundenen neuen Linien werden gleichfalls mit der Scala festgestellt.

In diesen Fällen hatte es nie Schwierigkeiten aus dem blossen Anblick des Spectrums die Natur der Hauptmenge der zu untersuchenden Substanz festzustellen, meist war sie übrigens schon von vorneherein bekannt.

In einer späteren Untersuchung werde ich zeigen, dass eine Orientirung auch dann leicht und in kurzer Zeit durchzuführen ist, wenn die Zahl der Linien in die Tausend geht.

Der zu allen Untersuchungen über das Funkenspectrum benützte vorzügliche Apparat ist von Steinheit in München gebaut worden.

Er besitzt zwei Prismen aus schwerstem Flintglase im Winkel von 60°, die so gross sind, dass das Ablese-Fernrohr von 41 Mm. Öffnung und 32 Ctm. Brennweite, mit 8maliger Vergrösserung voll beleuchtet werden kann.

Er ist mit einem vortrefflich gearbeiteten Krüss'schen Mikrometerspaltschlitten versehen. Mit Ausnahme einiger anderen Vorrichtungen ist er im übrigen den bekannten Instrumenten dieser Art analog construirt.

Die Empfindlichkeitsproben.

Das Resultat derselben ist befriedigend.

Die Empfindlichkeit ist in vielen Fällen so gross, dass sie sich nur mit der der Flammenreactionen vergleichen lässt. — Bietet dabei noch den Vortheil einer anhaltenden Erscheinung.

Einige Daten mögen in dieser Beziehung hier Platz finden.

Der als Pol in Anwendung kommende Platindraht kann zu fünf und noch mehr Versuchen verwendet werden, um, von allen leicht abtrennbaren Theilchen gereinigt, mit Hülfe der geringen Menge Legirung, die an ihm haftet, noch alle Spectren erkennen zu lassen.

Aus diesem Grunde muss man den Pol mit einem Messer blank schaben, um ihn zu einem empfindlichen Versuche verwenden zu können.

Untersucht man den Funken, der sich zwischen dem Platinpol und dem reinen Kohlepol bildet, so sieht man vorerst ein deutliches Platinspectrum, daneben aber ganz schwach die Linien vieler anderen Elemente, wie Calcium Magnesium, Natrium, Aluminium u. s. w.

Das Spectrum ist, die Platinlinien ausgenommen, kein ruhiges.

Von Zeit zu Zeit blitzen in grossem Glanze die Spectren der übrigen erwähnten Elemente auf. Offenbar sind dem ursprünglichen Kohlepulver discrete kleine Theilchen dieser Körper als Verunreinigung beigemischt.

Bei der geringsten Menge von Verbindung der leichter flüchtigen Elemente, mit der man den Kohlepol befeuchtet, sind alle diese Spectra verschwunden. Die Kohle wird jetzt weniger angegriffen und das Spectrum der Salzschichte erscheint frei von Platinlinien. Der letzte Umstand erklärt sich aus der Härte der gebildeten, dünnen Schichte der Legirung.

Löst man ein halbes Gramm Yttererde in Salzsäure auf, verdünnt diese Lösung auf 100 Cc., entnimmt derselben 1 Cc. und gibt abermals auf 100 Cc. Wasser hinzu, so ist in einer Flüssigkeitsmenge von mehreren Cubikmillimetern das Yttrium noch auffindbar. Die Empfindlichkeit geht also über das Millionstel eines Grammes.

Das gilt natürlich nur, wenn keine anderen Substanzen in viel grösserer Menge vorhanden sind.

Man braucht zu all diesen Erscheinungen keinen stärkeren Strom, als den von 2—3 Bunsen'schen Elementen.

Wichtiger als diese Resultate, die nur theoretisches Interesse besitzen, sind die Proben, die angestellt wurden, um nachzuweisen, wie viel eines Körpers neben einem anderen, ein glänzendes Spectrum von grosser Empfindlichkeit gebenden Elemente zu erkennen ist.

Ich verbinde diese Versuche mit einigen Bemerkungen über die Vergleichung der älteren und neueren Methode.

Eine Substanz die

	99.9	Yt_2O_3
und	0.1	Yb_2O_3
	100.00	

enthielt, liess bei einer Stromstärke von drei Bunsen-Elementen das Ytterbium nicht mehr erkennen.

Dieselben Pole, die bei dieser Prüfung in Anwendung gewesen waren, wurden nun in den durch zwei Flaschen von grosser Oberfläche verstärkten Inductions-Strom eines grossen Ruhmkorff-Apparates eingesetzt; wobei ich bemerke, dass der Platindraht mit der Hand immer an jene Stellen geführt wurde, wo die reichste Imprägnirung sich vorfand. Es war dies unter diesen Umständen nöthig, wenn das Licht auf den grössten Glanz gebracht werden sollte, da die Polsubstanz mit Mächtigkeit zerstäubt wurde. Liess man nämlich den Draht am ursprünglichen Orte stehen, so war das Spectrum in ganz kurzer Zeit verblasst.

Die Stromstärke war die gleiche wie zuerst.

Das so erzeugte Spectrum war überaus schön.

Die Metalllinien traten mit grossem Glanze auf; das Luftspectrum war bis auf ein paar Streifen verschwunden. Auch darin war von den gesuchtsn Linien nichts zu finden.

Trotzdem schien es mir unzweifelhaft, dass das mit Hülfe des neuen Apparates erzeugte Spectrum glänzender als das eben besprochene war; auch treten die Linien auf dunklerem Hintergrunde auf und viele sehr schwache liessen sich viel leichter erkennen und bestimmen.

Dabei war das Spectrum des neuen Apparates unter allen Umständen anhaltender.

Ich schritt nun zur Einschaltung von sechs grossen Bunsen'schen Elementen.

Der Glanz der Spectrallinien war nun so erhöht, dass das Auge ein schwaches Intermittiren des Spectrums nicht für die Dauer hätte ertragen können.

Demungeachtet war auch jetzt ein sicheres Resultat nicht zu erhalten.

Für diese Stromstärke zeigte sich, wie aus weiteren Versuchen hervorging, erst eine Menge von 0.2% bestimmt an, bei

3 Elementen etwa bei 0.5%; in diesem letzteren Falle liess auch der Inductionsfunken einen Schluss zu.

Ich betrachte diese Angaben als vorläufige.

Mit der weiterschreitenden Stromstärke nimmt die Empfindlichkeit zu, aber das Auge wird bei länger dauernden Versuchen unangenehm irritirt.

Da die Experimente, die ich anstelle, um zu erreichen, dass selbst bei grösserer Intensität, ohne irgend welche Störung für das Auge, das vollständige Spectrum beobachtbar bleibt, das heisst die schwächsten Linien noch gefunden werden können, noch nicht abgeschlossen sind, so muss ich verzichten, näher auf diese Verhältnisse einzugehen.

Die entsprechenden Versuche für Yttrium bei der Hauptmenge von Ytterbium fielen etwas günstiger aus. Vorausgesetzt, dass das Ytterbium ganz rein war, liegt die noch darin nachweisbare Menge von Yttrium bei 0.1%.

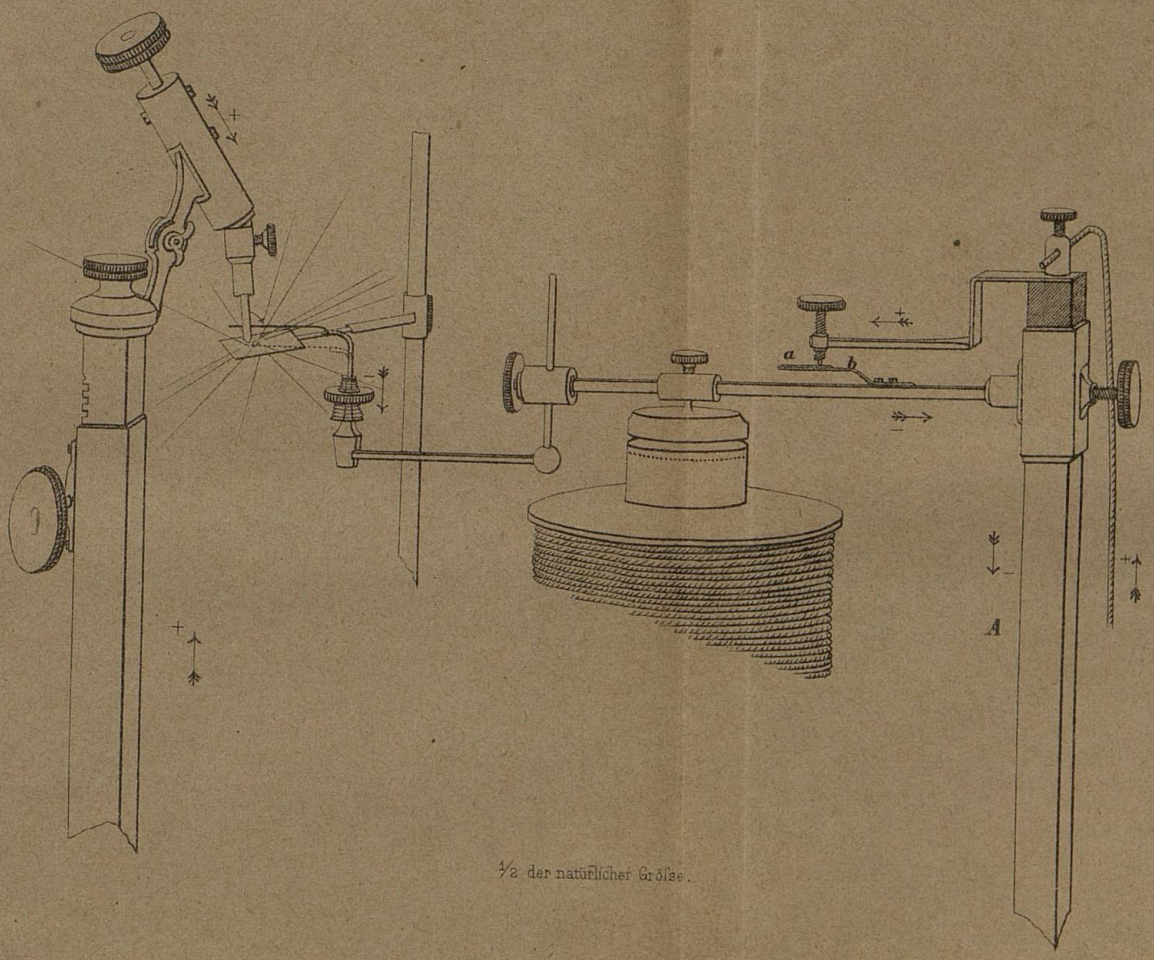
Man entnimmt aus diesen Daten, dass gegenwärtig die Empfindlichkeit durch Verbesserung der Construction des Apparates weit grösser geworden ist, als ich in meiner ersten Publication angab. Wie gesagt, dürfte sich dieselbe noch um Bedeutendes erhöhen lassen.

Noch sei mir gestattet, einige Versuche flüchtig zu berühren, die, obwohl nicht unbedingt zur Beurtheilung dieses Verfahrens nöthig, doch für die Art dieser Methode charakteristisch sind.

Es ist nicht nöthig Lösungen anzuwenden, es ist nur zweckmässiger, weil dies eine länger dauernde Imprägnirung möglich macht. Man kann schwerlösliche Verbindungen, Silicate, geglühte in allen Lösungsmitteln unlösliche Oxyde u. dgl. m., mit ein bischen Graphit gemengt, in eine eigens an der Längsseite des Kohlestäbchens mit ein paar Feilstrichen hergestellte Rinne eingepresst, direct untersuchen.

Sie geben deutlich die den in denselben enthaltenen Metalle entsprechenden Reactionen.

Allem Anscheine nach hat diese Methode für die chemische Analyse, ihrer leichten Handlichkeit, Empfindlichkeit und des geringen Preises ihrer Apparate wegen eine weitere Zukunft.



½ der natürlicher Grösse.

Autor del. F. Schima lith.

Sitzungsb. d. kais. Akad. d. W. math. naturw. Classe LXXXVIII. Bd. II. Abth. 1883.

Druck v. J. Wagner, Wien.

Fig. 1.

Fig. 2.

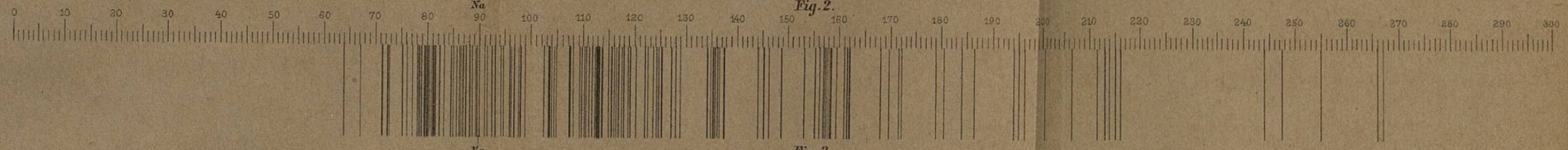


Fig. 3.

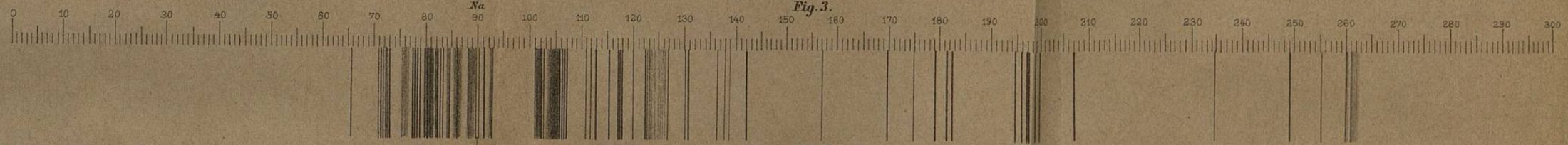


Fig. 4.

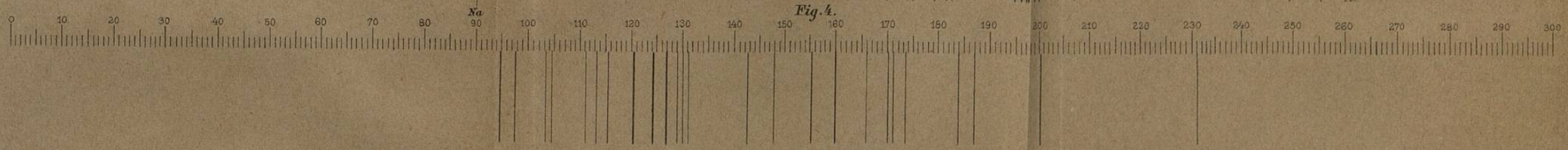
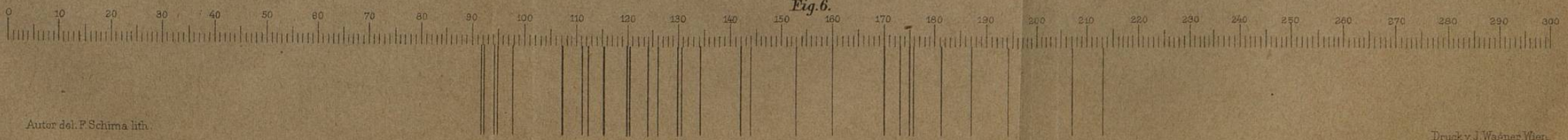


Fig. 5.

Fig. 6.



Autor del. F. Schima lith.

Druck v. J. Wagner, Wien.

Sitzungsb. d. kais. Akad. d. W. math. naturw. Classe LXXXVIII. Bd. II. Abth. 1883.

Nebenbei gesagt kosten dieselben etwa den zehnten Theil der bisherigen Apparate, sind dem Versagen nicht ausgesetzt und können so zu sagen, durch galvanische Ströme nicht unbrauchbar gemacht werden.

Einer speciellen Anwendung möchte ich noch gedenken und das ist zu Demonstrationszwecken in Vorlesungen.

Es ist in dieser Beziehung bereits der Anfang gemacht und zwar von auf diesem Gebiete selten berufener Seite.

Alle Vortheile, die gerade dieses Instrument besitzt, dürften demselben vor allen anderen den Vorzug geben.

Bei dem Glanze dieser Spectren kann man noch einen Schritt weiter machen.

Werden die Strahlen des Bogens durch eine Objectivlinse parallel gemacht und dann durch eine Cylinderlinse zur Brennlinie vereinigt, so steigt schon bei 5—6 Elementen die Leuchtkraft des Spectrums bis zur Unerträglichkeit für das Auge.

Der Objectivdarstellung dürften sonach keine grossen Schwierigkeiten in dem Wege stehen. Wenigstens sicht man in dem sonst dunklen Zimmer das auf einen Schirm geworfene Spectrum bis auf ein halbes Meter vom Ocular deutlich.

Bei dem Umstande, dass es gelingt, die Spectrallinien auf ganz dunklem Hintergrunde zu entwerfen, lassen sich aus dieser Verstärkung des Lichtes neue Beziehungen ableiten; worüber ich nächstens berichten werde.

Untersuchungen über Kynurensäure.

Von Dr. **M. Kretschy.**

II. Abhandlung.

(Aus dem Universitäts-Laboratorium des Professors L. v. Barth.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 3. Jänner 1884.)

Oxydation der Kynurensäure.

Wird Kynurensäure oder Kynurin in alkalischer Lösung mittelst Kaliumpermanganat oxydirt, so erhält man in beiden Fällen eine Säure, welcher lufttrocken die empirische Formel $C_9H_7NO_5+H_2O$ zukommt.[1]

Ich hielt diese Säure für verschieden von der isomeren Carbostyrilsäure und nannte sie Kynursäure; die Untersuchung ihrer Zersetzungsproducte ergab aber, dass sie (unter Wasseraufnahme) glatt in Oxalsäure und Orthoamidobenzoësäure zerlegt werden könne, dass sie also Oxalylorthoamidobenzoësäure sei und trotz mehrerer entgegenstehender Angaben über das Verhalten der Carbostyrilsäure mit dieser identisch sein müsse.

Diesem Endergebniss von vornherein Rechnung tragend, führte ich weitere Oxydationsversuche aus, um die Bedingungen zu ermitteln, unter welchen die Oxydation am günstigsten verlaufe, vornehmlich aber um den Oxydationsvorgang selbst näher zu bestimmen.

Um das Materiale mehr zu schonen, wurde nunmehr bloss Kynurensäure zur Oxydation verwendet und zwar jedesmal mehrfach gereinigte, speciell aus dem Kalk- oder Barytsalz abgeschiedene Säure, welche wiederholt unter Behandlung mit Blutkohle in das Ammonsalz übergeführt und aus diesem durch Fällen mit Essigsäure endlich in guter, nur mehr schwach gefärbter Krystallisation erhalten worden war.

---

[1] Monatshefte f. Chem. 4. 156.

Behufs der Oxydation wurde die Kynurensäure unter Zusatz von Ätzkali in Wasser gelöst; für je 10 Grm. Säure betrug die Wassermenge $1^1/_2$ Liter, die Menge des zugesetzten krystallisirten Ätzkali 5 Grm. Die benützte Chamäleonlösung hatte ungefähr die Stärke einer Fünftelnormallösung; sie enthielt 3·5—3·6 Grm. MnO_4K auf 100 CC Wasser.

Die Ausführung der Oxydation und die Abscheidung der Säure aus der Oxydationsflüssigkeit nach Entfernung des Braunsteines geschah in der bereits angegebenen Weise.[1]

In den früheren Versuchen wurde die Säure aus der Oxydationsflüssigkeit mittelst Salzsäure (unter Eiskühlung) abgeschieden; für eine quantitative Bestimmung der Oxydationsproducte ist aber verdünnte Salpetersäure (sp. G 1·1) vorzuziehen. Denn die abfiltrire Mutterlauge mit sammt dem (reichlichen) Waschwasser kann dann mit Ammon neutralisirt und nach geeignetem Einengen mit salpetersaurem Blei ausgefällt werden.

Die mit verdünnter Salpetersäure oder Salzsäure bewerkstelligte Fällung enthält fast die gesammte anwesende Kynursäure und jene Reste von Kynurensäure, welche der Oxydation entgangen sind. Um beide von einander zu trennen, wurde das (von Salpetersäure reingewaschene) lufttrockene Rohproduct gepulvert und mit siedendem Äther ausgezogen. Die Kynursäure löst sich in heissem Äther sehr leicht, die Kynurensäure so gut wie gar nicht.

---

[1] l. c.

Ergebniss der Oxydation.

	Angewendete Kynurensäure auf wasserfreie Säure berechet	Angew. MnO_4K*	entsprechend Sauerstoff für ein Mischungsgewicht Kynurensäure	Bei der Oxydation eingehaltene Temperatur.	Rohausbeute (Gemisch von Kynur- und Kynurensäure) lufttrocken.	Als nicht oxydirte Kynurensäure zurückgewonnen (wasserfrei.)		Als Sauerstoff Erforderniss für ein Mischungsgewicht Kynurensäure berechnet sich.	(corrigirte) Ausbeute an Kynursäure bezogen auf Percente der theoretischen;
	Gramm.	Gramm			Gramm.	Grm.	Perc.		
I.	6·41	14.56	$O_{4·0}$	Zimmertemperatur	5·3	2·24	34·9	$O_{6·27}$	49·9
II.	6·39	14.6	$O_{4·09}$	30—40° C	5·6	2·46	38·4	$O_{6·5}$	57·7
III.	11·0	24.65	$O_{4·0}$	70—90°	9·0	3·01	27·3	$O_{5·54}$	59·4
IV.	15·0	48.27	$O_{5·7}$	80—85°	12·0	0·64	4·26	$O_{6·0}$	65·5
V.	20·0	64.30	$O_{5·68}$	60—70°	16·8	0·73	3·6	$O_{5·9}$	69·4

Bemerkungen zur Tabelle.

Für die Versuche I und II wurde eine Lösung von Kynurensäure in überschüssigem kohlensaurem Kalium (statt Ätzkali) angewendet und während der Oxydation Kohlensäure eingeleitet, bei II. während der ganzen Oxydationsdauer, bei I. während der zweiten Hälfte.

Die Abscheidung der Säure aus der vom Braunstein befreiten Oxydationsflüssigkeit geschah bei I—III mittelst Salzsäure, bei IV und V mittelst Salpetersäure.

* MnO_4k ist gerechnet gemäss $Mn_2O_7 = 2MnO_2 + O_3$.

Die als zurückgewonnene Kynurensäure verrechneten Antheile wurden jedesmal in das Ammonsalz verwandelt, mit Salz-Säure gefällt und dann auf ihren Schmelzpunkt geprüft. Sie zeigten das Aussehen der Kynurensäure, hatten noch nahezu dieselben Farbstoffspuren, die ihr Ausgangsmateriale hatte und schwankten im Schmelzpunkte von 251—252° bis 252·5—253·5° C.

Die Oxydation erforderte bei Versuch I ungefähr 3 Tage, bei II einen, bei V vier Tage.

Die Versuche I—III waren bestimmt, die zur Oxydation von einem Mischungsgewicht Kynurensäure erforderliche Sauerstoffmenge zu ermitteln und sollten zugleich in Bezug auf die einzuhaltende Temperatur im allgemeinen orientiren. Die Sauerstoffmenge war so gewählt, dass auf $C_{10}H_7NO_3$ vier Atome Sauerstoff entfielen. Der Erfolg war, dass nur zwischen 61·6—72·7% Kynurensaure oxydirt wurden, der Rest blieb unverändert. Die Umrechnung des Sauerstoffverbrauches ergibt bei I—III annähernd 6 Atome Sauerstoff für 1 Mischungsgewicht Kynurensäure. Dieses Sauerstoff-Verhältniss wurde den Versuchen IV und V zu Grunde gelegt und ist durch sie mit relativ grosser Genauigkeit bestätiget worden. Der Aufwand an 6 Atomen Sauerstoff muss auffallen, nicht so sehr als Mehraufwand, wol aber, weil er den Character einer constanten Grösse hat. Da nun die Untersuchung der Mutterlauge, aus welcher die Kynursäure abgeschieden worden, ausser geringen Antheilen Kynursäure und Oxalsäure keine Nebenproducte in irgend erheblicher Menge isoliren liess, so folgt eben nur, dass neben der Oxydation der Kynurensäure zu Kynursäure eine mehr weniger vollständige Verbrennung innerhalb bestimmter Grenzen einhergehe.

Versuch V giebt die für die Oxydation günstigsten Umstände an.

Für die quantitative Aufarbeitung der Mutterlauge wurde die des Versuches V benützt, welche entsprechend der Menge der aufgewendeten Kynurensäure am ehesten auch Nebenproducte in namhafteren Mengen erwarten liess. Es wurde so verfahren: Die Mutterlauge wurde mit Ammoniak neutralisirt, passend eingeengt, dann mit salpetersaurem Blei ausgefällt. Die Fällung wurde nach Überführung des Bleies durch Schwefelwasserstoff

in Schwefelblei mit lauem Wasser ausgezogen und die erhaltene Lösung mit essigsaurem Kalk gefällt. Das Filtrat vom oxalsauren Kalk wurde auf ungefähr 300 CC. abgedunstet und dann in einer Probe mit essigsaurem Kupfer versetzt. Da sich nach mehreren Stunden nur Spuren einer missfärbigen Trübung zeigten, so wurde das Filtrat vom oxalsauren Kalk mittelst Ammoniak und kohlensauren Ammon vom überschüssig zugesetzten Kalksalz befreit, die kalkfreie Salzlösung auf ein kleines Volumen gebracht und dann mit Salzsäure ausgefällt. Es fielen bräunlich gefärbte, blättchenförmige, glitzernde Krystalle aus, 0·87 Grm., die sich leicht in Äther lösten; sie begannen bei 181° C. zu sublimiren und schmolzen bei 184—185° C., sind also unreine Kynursäure. Das Filtrat (u. Waschwasser) von dieser Krystallisation, in welchem die Salzsäureverbindung der Amidobenzoësäure erwartet wurde, hinterliess beim Abdunsten nur Spuren eines gefärbten organischen Rückstandes. Es darf also angenommen werden, dass eine erheblichere Menge von Amidobenzoësäure überhaupt nicht anwesend war.

Die durch essigsauren Kalk erhaltene Fällung wog bei 100° C. getrocknet 2·54 Grm. Sie erwies sich als reiner oxalsaurer Kalk, nachdem sie von Spuren mitgefallner fremder organischer Substanz (muthmasslich Kynursäure) durch Auflösen in Salzsäure und Fällen mit Ammoniak befreit worden war.

0·3359 Grm. des bei 100° C. getrockneten Kalksalzes gaben schwach geglüht 0·2270 Grm. CO_3Ca, % Ca 27·06.

	$C_2O_4Ca+H_2O$	Gefunden
Ca	27·39	27·06

Die Ausbeute von Kynursäure ist im Versuch V um 7·04 Grm. gegen die theoretische zurück. Da bei einer blossen Spaltung der 7·04 Grm. in Oxalsäure und Amidobenzoësäure schon 4·47 Grm. oxalsauren Kalkes angetroffen werden müssten, so ergeben die oben angeführten 2·54 Grm. oxalsauren Kalkes, dass auch ein guter Theil etwa gebildeter Oxalsäure mit verbrannt wurde.

Dass bei der Oxydation ein Theil des Stickstoffes in Form von Ammoniak abgehe, wurde in einem Versuch mit reiner Kynurensäure nachgewiesen.

Die Aufarbeitung des Rohproductes der Oxydation bot durch die Zersetzlichkeit des letzteren grosse Schwierigkeiten. Wie später dargethan werden wird, verträgt die Kynursänre die Behandlung mit heissem Wasser nicht, ohne sich theilweise zu zersetzen. Man verfährt desshalb zur weiteren Reinigung des Rohproductes am besten so, dass man dasselbe in Äther löst, die ätherische, gelbrothe Lösung mit Blutkohle behandelt und nachdem der überschüssige Äther abdestillirt worden ist, in wenig laues Wasser giesst. Die ersten ausfallenden Antheile der Säure sind weiss, indessen der Äther bei fortschreitendem Abdunsten rein carminroth erscheint, also Spuren eines stark färbenden rothen Farbstoffes enthält, welcher mit dem völligen Abdunsten des Äthers die bisher weisse Krystallmasse wieder blass röthlich färbt. Die gequollene, sehr wasserhaltige Krystallmasse wird mit etwas kaltem Wasser gewaschen, dann gepresst und bei Zimmertemperatur getrocknet, um die eben angegebene Behandlung (Lösen in Äther etc.) zu wiederholen. Ist dies drei- oder höchstens viermal geschehen, so ist die Säure dann völlig, oder nahezu völlig weiss, seideglänzend und vollkommen rein. Schon nach einmaligem Auflösen in Äther und Aufnehmen in Wasser variirte der Schmelzpunkt nur mehr zwischen 189 bis 192° C.

Der Name Kynursäure ist beibehalten worden theils um die Abstammung der Säure zu bezeichnen und der Kürze halber, zum Theil auch desshalb, weil die Angaben über ihr Verhalten überhaupt die ersten näheren Angaben sind, welche über die Oxalylorthoamidobenzoësäure (abgesehen von deren Zersetzungsgleichung) bekannt werden.

Kynursäure.

Die Kynursäure krystallisirt aus Äther in Drusen, bestehend aus stärker entwickelten Nadeln; dieselben sind hart, knirschen beim Zerdrücken unter dem Glasstab. Wird die ätherische Lösung der Säure über lauem Wasser abdunsten gelassen, so erhält man einen weichen Filz mikroscopischer, prismatischer Nadeln. Die Säure löst sich schon beträchtlich in der Kälte in Aether und Alkohol, sehr leicht in beiden in der Wärme; in

kaltem Wasser ist sie schwer löslich. 1 Theil Säure erfordert zur Lösung ungefähr 890 Theile Wasser[1] von 10°C.

Die Säure ist zweibasisch; sie bildet saure und neutrale Salze. Ihr Character als einer Amidosäure ist nur schwach ausgeprägt, am ehesten noch in ihrer Fällbarkeit durch Platinchlorid und durch einige andere Metallsalze, so salpetersaures Silber, salpetersaures Quecksilberoxydul, Eisenchlorid. Mit Platinchlorid versetzt trübt sich die kalt bereitete wässerige Lösung der Säure und scheidet zarte Nadeln aus; Alkoholzusatz löst die Nadeln auf, Wasser wäscht sie weiss.

Eine Probe der Säure (0·2—0·3 Grm.) mit einem Gemisch von Ätzkalk und kohlensaurem Kalk geglüht, gab, nebst Spuren eines Sublimates, Öltröpfchen, welche nach Zusatz von etwas chromsauren Kalium und Schwefelsäure die intensive Violettfärbung der Anilinreaction zeigten.

Salze der Kynursäure.

Neutrales Ammonsalz. Wird die freie Säure in verdünntem, wässrigen Ammoniak gelöst und die Lösung nach geeignetem Einengen auf dem Wasserbad über Schwefelsäure abdunsten gelassen, so trocknet die Lösung an den Rändern flachhöckerig mit dendritisch verzweigten Zacken, später in einzelnen grösseren, glatten, seideglänzenden Wülsten ein, zwischen welchen der Boden des Gefässes frei wird. Die Krystallmasse besteht aus verfilzten mikroscopischen Nadeln und ist das neutrale Ammonsalz. Dasselbe hat lufttrocken die Formel

$$C_9H_5NO_5(NH_4)_2;$$

es ist krystallwasserfrei; eine Zeit lang ($^3/_4$ Std.) bei 100°C getrocknet erwies es sich als beständig.

0·2328 Grm. des lufttrockenen Salzes gaben Volum N 34·8 CC bei 10·0°C und 719·96 Mm. reducirtem Barometerstand; in Grm. N 0·039962, % N 17·16

	$C_9H_5NO_5(NH_4)_2$	Gefunden
N	17·28	17·16

[1] Die gewogene, bei 10° gesättigte Lösung der Säure wurde als Ammonsalz eingedampft; aus dem Gewichte des letzteren ist das der Säure berechnet.

Saures Kaliumsalz. Das saure Kaliumsalz wurde aus dem neutralen (durch Auflösen gewogener Mengen von Säure und kohlensaurem Kalium erhaltenen) Salze dargestellt. Die Lösung des neutralen Salzes wurde mit etwas überschüssiger freier Säure auf dem Wasserbade eine zeitlang digerirt, dann mit Alkohol-Äther ausgefällt, mit Äther gewaschen, schliesslich abgepresst. So dargestellt erscheint das saure Kaliumsalz als eine amorphe, weisse Masse. Es ist im kalten Wasser löslicher als die freie Säure, aber immer noch schwer löslich. Die Lösung des sauren Kaliumsalzes wird durch Chlorcalium, Chlorbaryum, salpetersaures Silber, essigsaures Kupfer gefällt. Lufttrocken enthält es Krystallwasser und hat die Zusammensetzung $C_9H_6NO_5K+\frac{1}{2}H_2O$ bei 100°C getrocknet, giebt es sein Krystallwasser ab.

0·3124 Grm. verloren bei 100° getrocknet H_2O 0·0111 Grm., % H_2O 3·55

$C_9H_6NO_5K+\frac{1}{2}H_2O$	Gefunden
H_2O.....3·51%	3·55%

0·1933 Grm. des bei 100° getrockneten Salzes gaben mit Schwefelsäure versetzt und geglüht SO_4K_2 0·0689 Grm., entsprechend K 0·309037, % K 15·98

$C_9H_6NO_5K$	Gefunden
K....15·80	15·98

Saures Baryumsalz. Das saure Baryumsalz fällt in Form eines pulverigen Niederschlages, wenn die Lösung des sauren Kaliumsalzes mit Chlorbaryum versetzt wird. Der Niederschlag ist lufttrocken seideglänzend; er besteht aus mikroskopischen Nadeln. Das lufttrockene Salz führt Krystallwasser und hat die Zusammensetzung $(C_9H_6NO_5)_2$ Ba+H_2O; es gibt bei 100°C getrocknet sein Krystallwasser ab.

0·2127 Grm. verloren bei 100°C getrocknet H_2O 0·0064 Grm. % H_2O 3·00

$(C_9H_6NO_5)_2Ba+H_2O$	Gefunden
H_2O.... 3·15%	3·00

0·2484 Grm. des bei 100° C getrockneten Salzes gaben CO_2 0·3335 Grm., H_2O 0·0503 Grm., CO_3Ba 0·0877 Grm. entsprechend Ba 0·06962 Grm., CO_2 0·01961 Grm.

Gesammte CO_2 0·3531, %C 38·77; %H 2·40 %Ba 24·54.

0·2063 Grm. des bei 100°C getrockneten Salzes gaben Volum N 9·1 CC bei 14·9°C und 733·69 Mm. reducirten Barometerstand: in Grm. N 0·010468, %N 5·07.

	$(C_9H_6NO_5)_2Ba$	Gefunden
C....	39·07	38·77
H....	2·17	2·40
N....	5·06	5·07
O....	28·94	—
Ba...	24·74	24·54

Neutrales Baryumsalz. Das neutrale Baryumsalz wurde erhalten aus dem neutralen Ammonsalz durch Fällen der lauen Lösung des letzteren mittelst Chlorbaryum. So leicht auch die freie Kynursäure Oxalsäure abspaltet, als Ammonsalz erweist sie sich so beständig, dass selbst mit kochender Chlorbaryumlösung ein Salz von derselben Zusammensetzung fällt, wie bei der Fällung in niederer Temperatur. Der Niederschlag ist pulverig; er besteht aus mikroscopischen, verfilzten, prismatischen Nadeln.

Das lufttrockene Salz enthält 1 Molekül Krystallwasser, welches es, bei 100° C getrocknet, nicht abgibt; es hat die Zusammensetzung $C_9H_5NO_5Ba+H_2O$.

0·269 Grm. des bei 100°C getrockneten Salzes gaben CO_2 0·2608 Grm., H_2O 0·0507 Grm., CO_3 Ba 0·1461 Grm. entsprechend Ba 0·101557 Grm., CO_2 0·03266 Grm.

Gesammte CO_2 0·29346, %C 29·75, %H 2·09, %Ba37·75.

0·2724 Grm. des bei 100° getrockneten Salzes gaben Volum N 9·9CC bei 22·5°C. und 723·59 Mm. reducirten Barometerstand, in Grm. N 0·010943, %N. .4·01.

*0·2489 Grm. des mit kochender Chlorbaryumlösung gefällten Baryumsalzes gaben, bei 100° C. getrocknet, in der Analyse: CO_2 0·2419 Grm.. H_2O 0·0475 Grm., CO_3Ba 0·1357 Grm., entsprechend Ba 0·094328, CO_2 0·030339 Grm.

Gesammte CO_2 0·272239 Grm., % C. 29·83, % H 2·12, %Ba 37·89.

	$C_9H_5NO_5Ba+H_2O$	Gefunden	
C	29·85	29·75	29·83*
H	1·93	2·09	2·12
N	3·87	4·01	—
Ba	37·81	37·75	37·89
O	26·53	—	—

Neutrales Kalksalz. Setzt man einer wässerigen, lauen Lösung des neutralen Ammonsalzes Chlorcalcium zu, so entsteht nach kurzer Zeit eine körnige, krystallinische Ausscheidung zunächst an den Stellen der Gefässwand, die der Glasstab beim Umrühren berührte. Die Kryställchen glitzern stark und sind mit freiem Auge als prismatisch erkennbar. Nach seinem Aussehen ist dieses Salz der Kynursäure das am meisten characteristische. Unter dem Mikroskop erweisen sich die Krystalle als meist zu Drusen verwachsene Prismen, deren freies Ende beiderseits zugeschärft ist.

Das lufttrockene Salz enthält Krystallwasser und hat die Zusammensetzung $C_9H_5NO_5Ca+2^1/_2H_2O$. Es gibt, bei 100° C. getrocknet, sein Krystallwasser nicht ab.

0·2736 Grm. des bei 100° C. getrockneten Salzes gaben CaO 0·0529 Grm., % Ca 13·81.

0·2957 Grm. bei 100° C. getrockneten Salzes gaben verbrannt CO_2 0·4022 Grm., % C. 37·09, H_2O 0·0897 Grm., % H. 3·37.

Zu dieser Analyse ist die Substanz wegen ihrer Schwerverbrennlichkeit mit chromsaurem Kalium gemischt worden.

	$C_9H_5NO_5Ca+2^1/_2H_2O$	Gefunden
C	36·98	37·09
H	3·42	3·37
N	4·79	—
Ca	13·70	13·81
O	41·09	—

Basisches Kupfersalz. Das basische Kupfersalz wird aus dem neutralen Ammonsalz erhalten, wenn die Lösung des letzteren mit essigsaurem Kupfer in der Kälte gefällt wird. Es fällt als feines, blass blaugrünes Pulver, muthmasslich krystal-

linisch; dasselbe lässt bei starker Vergrösserung nur rundlich abgegrenzte, opake Formen erkennen, die nicht weiter unterschieden werden konnten.

Die kalt bereitete Lösung der freien Säure wird durch essigsaures Kupfer zwar nicht gefällt, sie zeigt aber nach längerem Stehen eine feinkörnige Ausscheidung, bestehend aus kugeligen Drusen mikroskopischer Nadeln.

Das basische Kupfersalz enthält lufttrocken Krystallwasser und hat die Zusammensetzung $2C_9H_5NO_5Cu + CuO + 4H_2O$. Bei 100° C. getrocknet gibt es 2 Moleküle seines Krystallwassers ab. Das getrocknete Salz ist heiss gelbgrün, beim Erkalten nimmt es seine frühere Farbe wieder an.

0·2935 Grm. verloren bei 100° C. getrocknet H_2O 0·0154 Grm., $\%_0 H_2O$ 5·24.

0·2864 Grm. verloren bei 100° C. getrocknet H_2O 0·0153 Grm., $\%_0 H_2O$ 5·34.

$2C_9H_5NO_5Cu + CuO + 4H_2O$	Gefunden
$2H_2O$ .... 5·20	5·24 5·34

0·2506 Grm. bei 100° C. getrocknet, gaben verbrannt CO_2 0·2980 Grm., $\%_0$C. 32·43 H_2O 0·0521 Grm., $\%_0$H 2·31; CuO 0·0910 Grm., entsprechend Cu 0·07276 Grm., $\%_0$ Cu 29·03.

0·2700 Grm. des bei 100° C. getrockneten Salzes gaben Volum N 10·6 CC. bei 20·2° C. und 729·133 Mm. reducirtem Barometerstand; in Grm. N 0·011898, $\%_0$ N 4·40.

$2C_9H_5NO_5Cu + CuO + 2H_2O$	Gefunden
C ..... 32·93	32·43
H ..... 2·13	2·31
N ..... 4·26	4·40
Cu..... 28·95	29·03
O ..... 31·71	—

Die Veränderung der Kynursäue beim Erhitzen auf die Temperatur ihres Schmelzpunktes.

Bei einer Temperatur in der Nähe von 189° C. schäumt die Kynursäure auf und gibt neben geringen Mengen eines krystallinischen Sublimates eine schwach gelbgefärbte, rasch erstarrende

Schmelze.[1] Die Erscheinungen sind dieselben, ob man die Schmelze im Capillarrohr vornimmt, oder ob man grössere Mengen von Säure zum Schmelzen bringt. Um die dabei stattfindende Veränderung zu untersuchen, wurden 2 Grm reiner lufttrockener Säure in einem weiteren Proberohr bei 189—191° im Ölbade erhitzt, bis die ganze Masse niedergeschmolzen war, zuletzt kurze Zeit bis 201° C. Um das Sublimat zu sondern, wurde das Rohr an der untern Sublimatgrenze abgesprengt; die Schmelze wurde vom Glase mechanisch getrennt. Sie wog 1·07 Grm.; die wirkliche Ausbeute ist wohl als etwas grösser anzunehmen.

Die Schmelze schmeckt intensiv bitter. Sie ist schwer löslich in heissem Benzol, Äther, Alkohol, Wasser. Äther entzog beim Aufkochen etwas gefärbte Masse. Hingegen ist sie leicht löslich in Alkalien und wird aus der Lösung in Alkalien durch Salzsäure (flockig) gefällt.

Die Analyse der durch Auflösen in verdünntem Ammoniak und Fällen mit Salzsäure erhaltenen Substanz gab Zahlen, welche dafür sprachen, dass keine einheitliche Verbindung vorliege; sie lassen übrigens vermuthen, dass die zum Schmelzen erhitzte Kynursäure nicht blos Kohlensäure, sondern auch Wasser abgegeben habe.

In Anbetracht des angegebenen Verhaltens der Schmelze und der Kostbarkeit des Materiales wurde die weitere Untersuchung aufgegeben.

Zersetzung der Kynursäure durch Wasser und durch verdünnte Salzsäure.

Die Kynursäure löst sich leicht in heissem Wasser und krystallisirt beim Erkalten auf dem Wasserbade in längeren seideglänzenden Nadelbüscheln aus. Die Krystallisation scheint vollkommen einheitlich zu sein. Hat man aber etwas grössere Sub-

[1] Bei sehr langsamem Erhitzen tritt bisweilen gar kein Schäumen ein und die Säure zersetzt sich unmerklich; sie bleibt dann starr, auch wenn sie über 200° C. erhitzt wird. Umgekehrt kann es auch bei vorsichtigem Erhitzen geschehen, dass die Säure bei 190° noch nicht geschmolzen ist und dass sie erst richtig, oder sogar etwas niedriger als die Regel ist, schmilzt, wenn man die Temperatur um 4—5° sinken lässt und dann wieder steigert.

stanzmengen in Lösung gebracht, so bemerkt man bisweilen an dem freien, kälteren Theil des Gefässes Spuren eines Sublimates von stark glitzernden Blättchen, welche die Anwesenheit einer mit Wasserdämpfen flüchtigen Säure verrathen. Wägt man die zurückerhaltene Krystallmenge und den eingedampften Rückstand ihrer Mutterlauge, so ist deren Gewicht jedesmal weit unter dem Gewicht der Ausgangsmenge. Zugleich zeigt die Mutterlauge die Anwesenheit von Oxalsäure. Schon nach dieser Beobachtung war nicht mehr zu zweifeln, dass beim Umkrystallisiren der Säure aus Wasser dieselbe Zersetzung stattgefunden haben werde, welche Friedländer und Ostermaier mittelst verdünnter Salzsäure an der Carbostyrilsäure bewerkstelligt hatten. In der That zersetzt sich die Kynursäure vollständig in gleichem Sinne wie die Carbostyrilsäure, wenn ihre wässerige Lösung mit verdünnter Salzsäure eingedampft wird oder wenn die wässerige Lösung für sich allein eine Zeit lang nahe bei 100° C. erhitzt wird. Zur Probe für letzteres Zersetzungsverfahren wurden 2·5 Grm. Kynursäure mit etwas Wasser im geschlossenen Rohr durch 6 Stunden nahe an 100° C. (im Wasserbade erhitzt.) Der Rohrinhalt wurde auf Oxalsäure und Amidobenzoësäure verarbeitet, also der Reihe nach ausgefällt zunächst mit essigsaurem Kalk, das Filtrat mit essigsaurem Kupfer.

Die Fällung durch essigsauren Kalk wurde zur Reinigung in Salzsäure gelöst, mit Ammoniak wieder gefällt und dann zur Analyse verwendet.

0·2990 Grm. des bei 100° getrockneten Salzes gaben schwach geglüht CO_3Ca, 0·2046 Grm., % Ca 27·37

	$\underbrace{C_2O_4Ca + H_2O}$	Gefunden
Ca	27·39	27·37

Die Fällung durch essigsauren Kalk wog bei 100° C. getrocknet 1·42 Grm.; diese sind durch die Analyse als oxalsaurer Kalk ausgewiesen.

Gemäss der Formelgleichung

$$C_6H_4\begin{matrix}COOH\\NH\end{matrix} . CO.COOH + H_2O = C_6H_4\begin{matrix}COOH\\NH_2\end{matrix} + \begin{matrix}COOH\\COOH\end{matrix}$$

hätten aus 2·5 Grm. Kynursäure 0·98 Grm. Oxalsäure erhalten werden sollen. Die 1·42 Grm. oxalsauren Kalkes entsprechen 0·87 Grm. Oxalsäure, d. i. 89·1 % der berechneten Menge.

Die aus der Kupferfällung durch Schwefelwasserstoff frei gemachte Säure, ob nun verdünnte Salzsäure oder Wasser allein zur Zersetzung angewendet worden war, krystallisirt in dünnen, grösseren Blättchen; ihre wässerige Lösung fluorescirt violett, noch mehr ihre Lösung in Äther. Die Krystalle schmecken süss, sublimiren leicht und schmelzen bei 141—142°. Ihre Zusammensetzung ist lufttrocken $C_7H_7NO_2$.

0·2325 Grm. gaben CO_2 0·5205 Grm. % C 61·05, H_2O 0·111 Grm., % H 5·30.

0·2273 Grm. gaben Volum N 21·7 CC. bei 26·1° C. und 718·262 Mm. reducirten Barometerstand; in Grm. N 0·023522, % N 10·34.

	$C_7H_7NO_2$	Gefunden
C	61·31	61·05
H	5·11	5·30
N	10·22	10·34
O	23·35	—

Die wässerige Lösung der Schwefelsäureverbindung der Säure gibt beim Erhitzen mit salpetrigsaurem Kalium unter Entwicklung eines farblosen Gases eine Oxysäure von der Zusammensetzung $C_7H_6O_3$.

0·1882 Grm. gaben CO_2 0·4195 Grm., % C..60·79, H_2O 0·0746 Grm. % H..4·40.

	$C_7H_6O_3$	Gefunden
C	60·86	60·79
H	4·34	4·40
O	34·78	—

Die Oxysäure hat die allgemeinen Eigenschaften der Salicylsäure; sie schmilzt bei 154—155° C und gibt in wässriger Lösung mit einem Tropfen Eisenchlorid eine intensiv violette Farbenreaction.

Die Amidosäure ist also die Orthoverbindung und die Kynursäure Oxalyl-ortho-amidobenzoësäure. Die empirische

Formel der lufttrockenen Kynursäure $C_9H_7NO_5 + H_2O$ ist demnach aufgelöst zu schreiben:

$$C_6H_4 \begin{cases} (1)\,COOH \\ (2)\,NH\,.\,CO\,.\,COOH \end{cases} + H_2O$$

Die aus Kynurin durch die Oxydation erhaltene Säure gab dieselben Zersetzungsproducte.

Synthese der Kynursäure.

Die Kynursäure kann aus den Componenten, in welche sie durch Wasseraufnahme zerfällt, wieder hergestellt werden.

P. Griess[1] erhielt eine Oxalylmetaamidobenzoësäure durch Erhitzen von trockener Oxalsäure und Metaamidobenzosäure im geschlossenen Rohr auf ungefähr 180° C. Nach derselben Reaction wird unter passend abgeänderten Bedingungen auch die Oxalylorthoamidobenzoësäure erhalten.

Wird ein inniges, fein zerriebenes Gemenge ungefähr gleicher Theile trockener Oxalsäure und o Amidobenzoësäure (aus O Nitrobenzoësäure) in einem offenen Kölbchen im Ölbad zwischen 115 bis 135° C erhitzt, so beginnt die Masse bei etwa 115° feucht zu werden, alsbald verflüssigt sie sich unter lebhaftem kleinblasigen Schäumen und die Kölbchenwand bethaut sich an den kälteren Stellen mit Wasserdunst. In kurzer Zeit, bei Mengen von 2 bis 3 Grm. in einigen Minuten, wird die Masse wieder trocken und fest und die Reaction ist beendet. Zum Schlusse wurde die Erhitzung vorübergehend bis auf 145—150° C gesteigert.

Die Reactionsmasse wurde zur Entfernung überschüssiger Oxalsäure mit kaltem Wasser ausgezogen, dann mit verdünntem wässerigem Ammoniak in Lösung gebracht und mit Salzsäure gefällt. Die krystallinische, nur schwach gefärbte Fällung, wurde zur weiteren Reinigung, wie bei der Kynursäure angegeben ist, behandelt.

Die so erhaltene Säure hat die Eigenschaften der Kynursäure. Sie schmilzt wie letztere bei 188—189° unc. Die freie Säure enthält 1 Molekül Krystallwasser, sie gibt dieses bei 100°C ab und ist bei dieser Temperatur getrocknet, beständig.

---

[1] Berl. Ber. XVI. 336.

0·2821 Grm. bei 100° getrocknet verloren H_2C_2 0·0218 Grm. $^0/_0H_2O$...7·72

$C_9H_7NO_5+H_2O$	Gefunden
H_2O.....7·92$^0/_0$	7·72

0·2407 Grm. der bei 100° getrockneten Säure gaben CO_2 0·4564 Grm., $^0/_0C$...51·71, H_2O 0·0732 Grm., $^0/_0H$...3·37.

$C_9H_7NO_5$	Gefunden
C.....51·67	51·71
H..... 3·34	3·37

Zur weiteren Prüfung wurde das neutrale Baryumsalz dargestellt. Dasselbe hat die Eigenschaften und die Zusammensetzung des beschriebenen Baryumsalzes der Kynursäure.

0·2602 Grm. des bei 100° getrockneten Salzes gaben geglüht CO_3Ba 0·1413 Grm., $^0/_0Ba$ 37·74; $C_9H_5NO_5Ba+H_2O$ verlangt $^0/_0Ba$...37·81.

Jenes Merkmal, durch welches die Carbostyrilsäure am meisten von der Kynursäure sich unterscheidet, nämlich die Neigung der ersteren beim Trocknen auf 100° C. unter Kohlensäureabgabe sich theilweise zu zersetzen[1], kommt der Oxalyl-o-amidobenzoësäure nicht zu. Das abweichende Verhalten der Carbostyrilsäure dürfte eine genügende Erklärung in dem Umstande finden, dass dieselbe zur Analyse aus heissem Wasser umkrystallisirt worden ist und hiebei theilweise zersetzt worden war.

Oxalyl-o-amidobenzoësäure wurde aus Chinolinderivaten bisher erhalten: aus Carbostyril (P. Friedländer u. H. Ostermaier)[2], aus Acetyltetrahydrochinolin[3] (L. Hoffmann und W. Koenigs), aus Kynurensäure, beziehungsweise Kynurin. Ein ähnliches Resultat gab ferner die Oxydation des Chinaldins, welche die Acetylanthranilsäure lieferte. (O. Doebner u. W. v. Miller).[4]

Es scheint also der Übergang in anilidartige Verbindungen der Typus zu sein, nach welchem Chinolinderivate zerfallen, wenn der Pyridinkern oxydirt wird. Welche Folgerung für die nähere

---

[1] Berl. Ber. XV. 332. — [2] L. c. — [3] Berl. Ber. XVI. 734. — [4] Berl Ber. XV. 3075.

Zusammensetzung der Kynurensäure aus dem Umstande abzuleiten sei, dass die Säure bei der Oxydation mit M_nO_4K eben im Pyridin — und nicht im Benzolkern angegriffen wird, muss weiteren Untersuchungen vorbehalten bleiben. Ich werde auf diesen Gegenstand zurückkommen.

Aus dem Oxydationsergebniss folgt zunächst, dass die Carboxyl- und die Hydroxylgruppe der Kynurensäure in dem Pyridinkern derselben enthalten sind. Auf die weiter zu ziehenden Folgerungen gehe ich vorderhand nicht ein. Ein einfacher Weg, über die Function der Carboxyl- und Hydroxylgruppe näheren Aufschluss zu erhalten scheint zu sein, sowol Kynurensäure als Kynurin in passende Chinolin-Disubstitutionsproducte überzuführen, da die im Pyridinkern disubstituirten Chinoline bereits vollständig bekannt geworden sind. Beobachtungsmateriale hierüber habe ich bereits gesammelt.

Anlangend das Kynurin, so dürfte schon sein Verhalten in der Kalischmelze in den Stand setzen, die Stellung seines Hydroxyls anzugeben.

Zur Kenntniss des Allylharnstoffs.

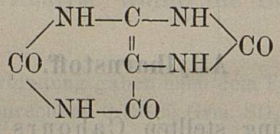
Von **Rudolf Andreasch.**

(I. Abhandlung.)

(Aus dem Laboratorium des Prof. Maly in Graz.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 3. Jänner 1884.)

Das Studium der mannigfaltigen Umsetzungsproducte der Harnsäure lässt dieselbe als ein Diureïd einer Säure mit drei Kohlenstoffatomen im Moleküle erscheinen; von den diese Ansicht zum Ausdruck bringenden Constitutionsformeln erscheint die von Medikus[1] aufgestellte



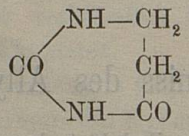
den Thatsachen am besten Rechnung zu tragen und auch den meisten Anklang gefunden zu haben. Wenn auch zur definitiven Begründung der durch obiges Schema ausgedrückten Constitution noch manche Frage zu lösen ist, so lässt sich doch heute schon mit einiger Sicherheit annehmen, dass eine wirkliche, d. h. für die Theorie nutzbringende Synthese der Harnsäure[2] ein Harnstoffderivat zum Ausgangspunkte nehmen muss, das eine ringförmige Kette mit drei untereinander verbundenen Kohlenstoffatomen bildet, von welchen höchstens eines derselben und zwar ein mit

---

[1] Annal. Chem. Pharm. **175**. 24.

[2] Die von Horbaczewsky jüngst (Monatshefte f. Chemie. **3**. 796) als Synthese der Harnsäure bezeichnete Schmelzoperation gibt, ganz abgesehen von der minimalen Ausbeute, keinen Einblick in die Constitution dieser Verbindung.

einem Stickstoffatome verbundenes als Carbonyl vorhanden sein darf. Ein solches als Hydantoïn der C_3-Reihe anzusprechendes Ureïd



wird sich vermuthlich aus der β-Amidopropionsäure gewinnen lassen; doch auch der bereits drei Kohlenstoffatome in der Seitenkette enthaltende Allylharnstoff schien umsomehr einer Untersuchung in dieser Richtung werth zu sein, als durch die ungesättigte Allylgruppe die Möglichkeit der Anlagerung von Brom gegeben war, und sich bei einem solchen Derivate durch Abspaltung von Bromwasserstoff ein ringförmiger Zusammenschluss erwarten liess. Diese Idee lag der folgenden Untersuchung zu Grunde und wenn diese auch bisher zu keinen entscheidenden Resultaten führte, so wurden doch manche Beobachtungen gemacht, die hier mitgetheilt werden sollen.

Allylharnstoff.

Diese Verbindung stellten Cahours und Hofmann[1] im Jahre 1857 durch Einwirkung von Allylisocyanat auf Ammoniak dar und beschreiben sie als in Wasser und Alkohol leicht lösliche Krystalle. Später wurde derselbe Körper von Maly[2] bei der Zersetzung des Oxalylthiosinamins (Allylthioparabansäure) durch Silbernitrat erhalten.

Zur Darstellung in grösserer Menge schien die Umsetzung von Allylaminsulfat mit Kaliumpseudocyanat der geeignetste Weg zu sein.

Das Allylamin wurde nach der Methode von Hofmann[3] durch Erhitzen von Allylsenföl mit concentrirter Schwefelsäure

---

[1] Annal. Chem. Pharm. **102**. 299.

[2] Sitzungsber. der Wiener Akademie d. Wissensch. 1868. **57**, 583; Chem. Centralbl. 1869. 340.

[3] Berichte d. deutschen chem. Gesellsch. **1**, 182.

dargestellt. Wird nicht vollkommen reines Senföl genommen, so ist die nach dem Übersättigen des Reactionsgemisches mit Lauge durch Erhitzen übergetriebene Allylaminlösung durch ein äusserst unangenehm lauchartig riechendes Öl, das sich zum Theile in Tropfen am Boden der Vorlage abscheidet und das Destillat milchig trübt, verunreinigt. Durch Ausäthern der mit Schwefelsäure neutralisirten und eingeengten Lösung lässt sich zwar der grösste Theil dieser Verunreinigung entfernen, aber der unangenehme Geruch haftet selbst dem durch nochmaliges Austreiben mit Lauge gereinigten Allylamin hartnäckig an. Das bisher noch nicht beschriebene Allylaminsulfat[1] hinterbleibt beim Eindampfen seiner Lösung als ein Syrup, der beim Erkalten zu einer fettig anzufühlenden Masse erstarrt, die erst nach längerem Verweilen über Schwefelsäure zu einem undeutlich krystallinischen Kuchen erhärtet.

Es ist in Wasser und Alkohol leicht löslich und so hygroskopisch, dass es, an die Luft gebracht, schon nach wenigen Minuten oberflächlich feucht wird.

Analyse. Zur Analyse wurde die Substanz im Vacuum getrocknet.

0·416 Grm. der Verbindung gaben nach dem Fällen mit Chlorbaryum 0·4547 Grm. $BaSO_4$, entsprechend 0·19125 Grm. SO_4H_2.

Berechnet für $(C_3H_5NH_2)_2\,H_2SO_4$	Gefunden
46·23% SO_4H_2	45·97%.

Eine andere Probe wurde mit etwas Salzsäure und Platinchlorid am Wasserbade eingedunstet; beim Erkalten krystallisirte das Platindoppelsalz in dünnen orangegelben Blättchen, welche zu kugeligen Drusen vereinigt waren, aus.

0·301 Grm. der bei 100° getrockneten Substanz hinterliessen beim Glühen 0·114 Grm. Platin.

---

[1] Nur C. Oeser (Ann. Chem. Pharm. **134**, 11) erwähnt in seiner Abhandlung über Allylamin, dass das neutrale Sulfat luftbeständige, federartige Krystallaggregate bilde; doch fehlen analytische Daten.

Berechnet für $(C_3H_5NH_3)_2PtCl_6$	Gefunden
37·57%	37·87%

Durch langsames Eindampfen der gemischten Lösungen von Allylaminsulfat und etwas mehr als der theoretischen Menge von Kaliumpseudocyanat, Ausziehen der trockenen Salzmasse mit Alkohol und Abdampfen erhält man den Allylharnstoff zunächst in Gestalt eines meist gelblich gefärbten Syrups, der beim Erkalten zu einer faserig krystallinischen Masse, aus concentrisch ausstrahlenden, dünnen und verfilzten Nadeln bestehend, erstarrt. Der durch Abpressen und Umkrystallisiren gereinigte Körper ist in Wasser und Alkohol sehr leicht löslich, nahezu unlöslich aber in Chloroform und Äther; sein Schmelzpunkt liegt bei 85° C. Zum Vergleiche wurde auch Allylharnstoff aus Allylisocyanat und Ammoniak dargestellt und dabei ein in allen Eigenschaften übereinstimmendes Product erhalten.

Allylharnstoffnitrat. Trägt man Allylharnstoff in starke ausgekochte Salpetersäure ein und lässt die Lösung in einem Ätzkalkexsiccator stehen, so krystallisirt das Nitrat oft schon nach Kurzem in schönen, zu sternförmigen Drusen vereinigten Nadeln aus, welche in Wasser sehr leicht und mit stark saurer Reaction löslich sind, sich aber schwer umkrystallisiren lassen, indem sie sich dabei unter Gasentwicklung zersetzen.

Zur Feststellung des Salpetersäuregehaltes durch Titration wurde die Verbindung gut abgepresst und im Vacuum über Schwefelsäure und Kalk getrocknet.

0·228 Grm. Substanz verbrauchten zur Neutralisation 5·15 CC. einer Natronlauge, wovon 1 CC. = 17·136 Mgrm. HNO_3, entsprechend 88·25 Mgrm. Salpetersäure.

Berechnet für $C_4H_8N_2O.HNO_3$	Gefunden
38·65% HNO_3	38·71%.

Überführung von Thiosinamin in Allylharnstoff.

Obwohl die Ausbeute an Allylharnstoff nach dem mitgetheilten Verfahren eine befriedigende genannt werden kann,

so ist doch die Darstellung des Allylamins und des cyansauren Kaliums eine umständliche und zeitraubende Operation und ich suchte desshalb nach einer Methode, die mir erlaubte, den Allylharnstoff direct aus dem Senföl respective aus dem daraus so leicht erhältlichen Thiosinamin durch Entschwefelung zu gewinnen. Quecksilber- oder Silberoxyd liess sich dabei nicht verwenden, denn, während die symmetrisch zweifach alkylirten Thioharnstoffe durch diese Oxyde leicht in die entsprechenden Harnstoffe umgewandelt werden, gelingt dies bei den einfach substituirten Thioharnstoffen, welche hiedurch in die betreffenden Cyanamide übergehen, bekanntlich nicht. Ich bewirkte desshalb die Umwandlung durch Erhitzen mit Silbernitrat, welches sich bei der Entschwefelung der Thioparabansäuren[1] gut bewährt hatte. Auch liegt eine Notiz von Hofmann[2] vor, nach welcher Phenylthioharnstoff durch Kochen mit Silbernitrat in Phenylcarbamid übergeführt wird; es scheint somit diese Reaction wohl allgemeiner Anwendung fähig zu sein.

Mischt man äquivalente Mengen von Thiosinamin (1 Theil) und Silbernitrat (3 Theile) in nicht zu verdünnter Lösung, so erstarrt die Flüssigkeit zu einem dicken Krystallbrei, der sich unter dem Mikroskop als ein dichtes Haufwerk langer, innig verfilzter Nadeln zu erkennen gibt; diese Verbindung wurde bereits von Loewig und Weidmann[3] beschrieben, und für sie die Zusammensetzung $C_4H_8N_2S.AgNO_3$ ermittelt. Schon in der Kälte, noch leichter aber am Wasserbade tritt Schwärzung durch die Bildung von Schwefelsilber ein, wobei die Flüssigkeit zugleich stark saure Reaction durch das Freiwerden von Salpetersäure annimmt; doch gelingt es nicht, die Entschwefelung auf diese Weise zu Ende zu führen, da die Silberverbindung in Gegenwart von mehr freier Salpetersäure beständiger zu sein scheint.

Auch macht sich die entstehende Salpetersäure dadurch unangenehm geltend, dass sie bei stärkerer Erwärmung der Flüssigkeit den gebildeten Allylharnstoff unter Gasentwicklung

---

[1] Monatshefte f. Chemie **2**. 276.

[2] Jahresber. f. Chemie 1858, 350.

[3] Berzelius' Jahresber. **21**, 360, auch Gmelin's Handbuch 4. Aufl. **5**, 227.

zersetzt. Desshalb wird der Masse von Zeit zu Zeit zur Abstumpfung der Säure Barytwasser zugesetzt, doch so, dass die Reaction noch stets sauer bleibt. Sobald eine abfiltrirte Probe weder beim Erkalten die verfilzten Nadeln der Silberverbindung abscheidet, noch sich auf Zusatz von Ammoniak und Silbernitrat schwärzt, fällt man etwa noch gelöstes Silber durch Schwefelwasserstoff aus, filtrirt und dampft nach Neutralisation mit Barytwasser oder Baryumcarbonat ein. Den nach der Gleichung:

$$C_4H_8N_2S + 2AgNO_3 + H_2O = Ag_2S + C_4H_8N_2O + 2HNO_3$$

entstandenen Allylharnstoff entzieht man der trockenen Salzmasse durch Behandlung mit starkem Alkohol und erhält ihn nach dem Abdestilliren des Alkohols meist schon nahezu rein.

0·233 Grm. umkrystallisirter und im Vacuum getrockneter Substanz neutralisirten, mit Natronkalk verbrannt, 17 CC. Säure à CC. 3·81 Mgrm. N entsprechend.

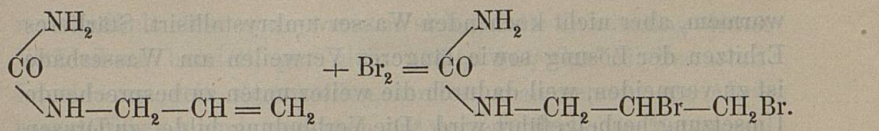
Berechnet für $C_4H_8N_2O$	Gefunden
28·00%	27·78% N.

Die Ausbeute betrug in einem quantitativ durchgeführten Versuche etwa 80% vom angewandten Thiosinamin, während sich nach der Theorie 86·22% ergeben sollten.

Der zu den unten beschriebenen Versuchen verbrauchte Allylharnstoff wurde theils aus Allylamin, theils nach diesem Verfahren dargestellt.

Einwirkung von Brom auf den Allylharnstoff; Dibrompropylharnstoff.

Der Allylharnstoff nimmt bei der Behandlung mit Brom in wässeriger oder alkoholischer Lösung mit grosser Leichtigkeit ein Molekül davon auf; der Grund hiefür ist wohl in der ungesättigten Allylgruppe zu suchen, so dass man die entstehende Verbindung als Dibrompropylharnstoff anzusehen berechtigt ist:



Die Addition erfolgt so glatt und rasch, dass man eine wässerige Allylharnstofflösung mit Bromwasser titriren kann, da sich der Moment der Sättigung leicht an der auftretenden Gelbfärbung erkennen lässt.

0·166 Grm. Allylharnstoff wurden in wässeriger Lösung so lange mit Bromwasser, wovon 1 CC. = 1·69 Mgrm. Brom enthielt, versetzt, bis die gelbe Farbe des letzteren beim Umschütteln nicht mehr verschwand und Jodkaliumpapier freies Brom anzeigte; dazu waren 157·5 CC. = 266·175 Mgrm. Brom nöthig, gegenüber den berechneten 265·6 Mgrm.

Auf 100 Theile Allylharnstoff:

Berechnet	Gefunden
160% Br	160·3% Br.

Um sich die entstehende Verbindung in fester Form und in grösserer Menge zu verschaffen, lässt man in eine ziemlich concentrirte, wässerige Allylharnstofflösung langsam und unter stetem Umschütteln Brom aus einer Bürette eintropfen; jeder Tropfen verschwindet sofort unter bemerklicher Erwärmung der Flüssigkeit, so dass es nothwendig ist, von Zeit zu Zeit unter einem Wasserstrahle zu kühlen, um zu starke Erhitzung der Lösung, welche secundäre Processe veranlasst, hintanzuhalten. Ist die angewandte Harnstofflösung farblos, so lässt sich der Endpunkt, wo die einem Moleküle entsprechende Menge Brom zugesetzt wurde, genau an der bleibenden Gelbfärbung erkennen; ist dies nicht der Fall, so prüft man zeitweise mit Jodkaliumpapier. Ein grösserer Überschuss von Brom ist thunlichst zu vermeiden, wie es überhaupt angezeigt erscheint, mit nicht zu grossen Mengen, höchstens 10—15 Grammen, zu arbeiten. Schon gegen das Ende des Processes beginnt die Ausscheidung der neuen Verbindung, beim vollständigen Erkalten gesteht die Flüssigkeit zu einem dünnen Krystallbrei, den man mittelst der Wasserluftpumpe ab- und trocken saugt. Das Allylharnstoffbromid stellt so ein blendend weisses, krystallinisches Pulver dar, welches man zur weiteren Reinigung aus möglichst wenig

warmem, aber nicht kochenden Wasser umkrystallisirt. Stärkeres Erhitzen der Lösung sowie längeres Verweilen am Wasserbade ist zu vermeiden, weil dadurch die weiter unten zu besprechende Umsetzung herbeigeführt wird. Die Verbindung bildet zu Drusen vereinigte, dünne Blättchen oder flache Nadeln, die in kaltem Wasser sowie Chloroform schwer, in Äther unlöslich sind, aber leicht von warmen Wasser oder von Alkohol aufgenommen werden. Der Schmelzpunkt liegt bei 109°; darüber hinaus erhitzt, tritt Zersetzung unter Verkohlung ein. Die wässerige Lösung reagirt neutral und gibt mit Silbernitrat in der Kälte keinen Niederschlag, der Körper enthält also nur gebundenes Brom.

Eine Brombestimmung lieferte den für einen Dibrompropylharnstoff erforderlichen Werth.

0·439 Grm. im Vacuum getrockneter Verbindung gaben, mit Ätzkalk geglüht, 0·6245 Grm. AgBr und 3·7 Mgrm, Ag, entsprechend 0·2685 Grm. Brom.

Berechnet für $C_4H_8N_2OBr_2$	Gefunden
61·54% Br	61·14% Br.

Umsetzung des Dibrompropylharnstoffes beim Erwärmen mit Wasser.

Wie erwähnt, erleidet das Allylharnstoffbromid bei längerem Erhitzen in wässeriger Lösung eine Veränderung, die theilweise schon beim Umkrystallisiren stattfindet, indem man stets nur einen Theil der angewandten Verbindung wieder erhält, während der Rest als leicht löslicher Körper in der Mutterlauge verbleibt.

Vollständig ist die Umwandlung, wenn man das Bromid mit der mehrfachen Wassermenge übergiesst und langsam am Wasserbade einengt; dabei erhält man beim Erkalten gar keine Abscheidung des schwer löslichen Bromides mehr, sondern die Flüssigkeit erstarrt bei genügender Concentration zu einer Krystallmasse, welche aus kleinen zu Rosetten angeordneten Nadeln besteht und von einer dicken syrupösen Mutterlauge durchsetzt ist. Durch Absaugen und Umkrystallisiren aus warmem Wasser erhält man das Umsetzungsproduct rein. Es ist selbst-

verständlich, dass man, wenn es sich um die Gewinnung dieser Verbindung handelt, gar nicht nöthig hat, das Allylharnstoffbromid erst rein darzustellen, sondern man versetzt die Allylharnstofflösung nach und nach mit der erforderlichen Menge von Brom, verdünnt mit etwas Wasser und dampft am Wasserbade ein.

Der neue Körper besitzt ein ausgezeichnetes Krystallisationsvermögen; beim Erkalten seiner heissen Lösung bildet er prächtige, aus wasserklaren, stark glänzenden Nadeln zusammengesetzte Krystalldrusen, bei langsamem Verdunsten über Schwefelsäure dagegen erhält man gut ausgebildete, oft 1—2 Ctm. lange, isolirte Krystalle; dieselben sind nach einer vorläufigen Untersuchung des Herrn Professor J. Rumpf rhombisch, von säulenförmigem Habitus, mit häufig an den Enden der Säule hemimorph erscheinender Ausbildung der Pyramide oder eines Macrodomas.

Wasser und Alkohol lösen den Körper besonders in der Wärme sehr leicht auf; in Äther und Chloroform ist er unlöslich. Der Schmelzpunkt liegt bei 158° C. Die wässerige Lösung reagirt neutral und gibt mit Silbernitrat sofort einen Niederschlag von Bromsilber, und zwar wird dadurch, wie aus den nachfolgenden analytischen Daten zu ersehen ist, nur die Hälfte des in der Verbindung vorhandenen Broms gefällt; die Substanz charakterisirt sich demnach als das bromwasserstoffsaure Salz einer bromhältigen Base.

Zur Analyse wurde bei 100° getrocknete Substanz verwendet.

I. 0·3045 Grm. Substanz gaben beim Fällen mit Silbernitrat 0·214 Grm. Bromsilber und 0·0037 Grm. Silber = 30.80% Br; das Filtrat davon, mit Schwefelwasserstoff entsilbert, mit Soda neutralisirt, eingedampft und der Rückstand mit Soda und Salpeter geschmolzen, gab nochmals 0·215 Grm. Bromsilber und 0·0022 Grm. Silber = 30·58% Br; zusammen 61·38% Brom.

II. 0·340 Grm. Substanz lieferten, im Schiffchen mit Bleioxyd gemischt, und im Sauerstoffstrome mit vorgelegtem Silber verbrannt, 0·236 Grm. CO_2 und 0·1025 Grm. H_2O.

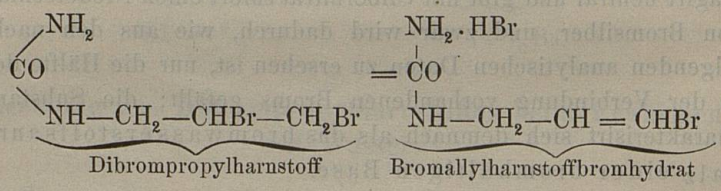
III. 0·46225 Grm. Substanz neutralisirten, mit Natronkalk verbrannt, 12·8 CC. Säure, wovon 1 CC. = 3·81 Mgrm. N, entsprechend 48·768 Mgrm. N.

IV. 0·244 Grm. Substanz gaben nach dem Glühen mit Ätzkalk 0·345 Grm. Bromsilber und 4·02 Mgrm. Silber, entsprechend 0·14978 Grm. Brom.

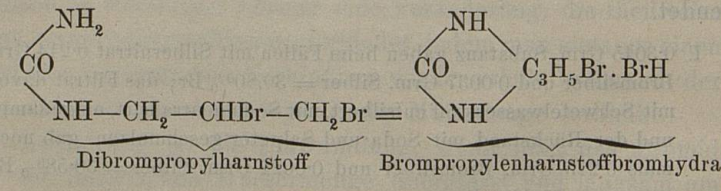
Diese Werthe führen zur Formel $C_4H_8Br_2N_2O$, welche verlangt:

	Berechnet		Gefunden			
			I	II	III	IV
C_4	48	18·46	—	18·92	—	—
H_8	8	3·06	—	3·35	—	—
Br_2	160	61·54	61·38	—	—	61·35
N_2	28	10·77	—	—	10·55	—
O	16	6·15	—	—	—	—
Mol. =	260	100·00				

Es zeigt sich also, dass das vorliegende Umsetzungsproduct dieselbe empirische Zusammensetzung wie der Dibrompropylharnstoff, aus welchem es entstanden ist, besitzt, somit kann bei seiner Bildung nur eine intramolekulare Umlagerung stattgefunden haben. Für eine solche ergeben sich mehrere Möglichkeiten, welche durch folgende Formelbilder veranschaulicht werden sollen:



oder:



Ob dem Körper wirklich eine solche Constitution zukommt, oder ob die Reaction in complicirterer Weise verlaufen ist, konnte nicht entschieden werden; doch möchte ich mich vorläufig für die zweite Formel erklären. Jedenfalls bleibt die neutrale Reaction des Salzes auffallend, und es würde wohl ein alleinstehender Fall sein, dass ein Harnstoffderivat von obiger Constitution eine ausgesprochene Basis wäre.

Chlorhydrat des Brompropylenharnstoffes.

Digerirt man die Lösung des bromwasserstoffsauren Salzes mit überschüssigem, frisch gefällten Chlorsilber, so färbt sich dieses gelb, indem es in Bromsilber übergeht, während im Filtrate das Chlorhydrat der noch bromhältigen Base enthalten ist. In einem Versuche wurde diese Umsetzung quantitativ verfolgt und dabei nach der von Kraut[1] und Maly[2] in ähnlichen Fällen benützten Methode[3] verfahren.

0·300 Grm. Bromhydrat, mit dem Chlorsilber aus 0·425 Grm. Silber einige Zeit digerirt, ergaben 0·616 Grm. eines Gemenges von Chlor- und Bromsilber entgegen den berechneten 0·5647 Grm. Chlorsilbers, somit eine Gewichtszunahme desselben von 0·0513 Grm., woraus sich der Gehalt des Bromhydrates an Bromwasserstoffsäure zu 31·12% berechnet.

Berechnet für $C_4H_7BrN_2O.HBr$	Gefunden
31·15% BrH	31·12% BrH.

Beim Eindampfen des Filtrates von Bromsilber erhält man das salzsaure Salz zunächst in Gestalt eines Syrups, der beim Erkalten und besonders beim Reiben mit einem Glasstabe zu einer weissen, seidenglänzenden Krystallmasse erstarrt, die aus dünnen Nadeln besteht, welche von einigen wenigen Punkten aus concentrisch auslaufen und in Wasser und Alkohol sehr leicht löslich sind. Ihr Schmelzpunkt liegt bei 143° C.

0·348 Grm. der abgepressten und bei 100° getrockneten Verbindung ergaben beim Fällen mit Silbernitrat 0·2305 Grm. Chlorsilber und 0·0022 Grm. Silber.

Berechnet für $C_4H_7BrN_2O.HCl$	Gefunden
16·93% HCl	16·92% HCl.

Platindoppelsalz. Lässt man in eine concentrirte und schwach erwärmte, alkoholische Lösung des Chlorhydrates eine ebensolche von Platinchlorid fliessen, so beginnt sofort die Aus-

---

[1] Zeitschr. f. anal. Chem. 4, 167.

[2] Daselbst. 5, 68.

[3] Fersenius, Quantitative Analyse II, 95.

scheidung eines Platinsalzes in Form kleiner Schüppchen, welche bei Anwendung von grösseren Mengen und langsamem Erkalten mehrere Millimeter Grösse erreichen; abfiltrirt und mit Äther gewaschen, stellt es Blättchen von hell orangegelber Farbe dar, welche in Wasser und verdünntem Alkohol besonders in der Wärme leicht löslich sind und sich daraus umkrystallisiren lassen. Absoluter Alkohol und Äther lösen die Verbindung nicht. Auch das Bromhydrat gibt beim Vermischen seiner alkoholischen Lösung mit Platinchlorid dasselbe Platindoppelsalz und nicht etwa ein Chlorobromid; doch lieferten mit solchen Präparaten ausgeführte Platinbestimmungen meist einen etwas niedrigeren Platingehalt, welche auf eine Beimengung von Chlorobromid schliessen lassen.

I. 0·307 Grm. der bei 100° getrockneten Substanz gaben, im Schiffchen mit chromsaurem Blei und vorgelegtem Silber verbrannt, 0·1435 Grm. CO_2 und 0·0615 Grm. H_2O.

II. 0·256 Grm. Substanz, mit Ätzkalk und Soda geglüht, lieferten 0·4035 Grm. eines Gemenges von Chlor- und Bromsilber und 0·0037 Grm. Ag, was, in dem Verhältniss von 1 Atom Brom auf 3 Atome Chlor getheilt, 20·41% Br und 27·32% Cl ergibt.

III. 0·2875 Grm. Substanz hinterliessen beim Glühen 0·073 Grm. Pt.

IV. 0·193 Grm. Substanz hinterliessen 0·0495 Grm. Pt.

V. 0·401 Grm. Substanz hinterliessen 0·102 Grm. Pt.

VI. 0.336 Grm. Substanz aus Bromhydrat gaben beim Glühen 0·097 Grm. Pt.

VII. 0·423 Grm. Substanz derselben Darstellung ergaben 0·107 Grm. Pt.

Die Formel $(C_4H_8BrN_2O)_2PtCl_6$ verlangt:

	Berechnet		Gefunden						
			I	II	III	IV	V	VI	VII
C_8	96	12·46	12·75	—	—	—	—	—	—
H_{16}	16	2·08	2·22	—	—	—	—	—	—
Br_2	160	20·77	—	20·41	—	—	—	—	—
N_4	56	7·27	—	—	—	—	—	—	—
O_2	32	4·15	—	—	—	—	—	—	—
Pt	197·4	25·62	—	—	25·39	25·60	25·44	25·19	25·30
Cl_6	213	27·65	—	27·32	—	—	—	—	—
Mol.	770·4	100·00							

Brompropylenharnstoff. Behandelt man das Bromhydrat mit der berechneten Menge von Silberoxyd, so verwandelt

sich letzteres in Bromsilber, während das stark alkalisch reagirende Filtrat beim Eindampfen am Wasserbade die freie Basis in Gestalt kleiner, rundlicher Körner oder kurzer, weisser Nadeln liefert. Da sie in kaltem Wasser ziemlich schwer löslich ist, so kann man sie noch bequemer in der Weise darstellen, dass man eine concentrirte warme Lösung des bromwasserstoffsauren Salzes mit der berechneten Menge Ätzkali, ebenfalls in wenig warmem Wasser gelöst, zusammenbringt. Alsobald beginnt die Ausscheidung von halbcentimeterlangen, seidenglänzenden Nadeln, deren Menge sich bei vollständigem Erkalten noch bedeutend vermehrt. Nach dem Abfiltriren und Waschen mit wenig kaltem Wasser ist die Substanz, die wir unserer Ansicht gemäss als Brompropylenharnstoff bezeichnen müssen, vollkommen rein. Zur Analyse wurde sie bei 100° getrocknet, wobei kein Gewichtsverlust eintrat.

I. 0·2745 Grm. Substanz, im Schiffchen mit vorgelegtem Silber verbrannt, gaben 0·270 Grm. CO_2 und 0·102 Grm. H_2O.

II. 0·321 Grm. Substanz gaben 45 CC. N bei 20° C. und 731·3 Mm. b.

III. 0·250 Grm. Substanz, mit Soda und Ätzkalk geglüht, gaben 0·2525 Grm. Bromsilber und 0·0052 Grm. Silber.

Diese Werthe stimmen zu der erwarteten Formel $C_4H_7BrN_2O$ wie aus folgender Zusammenstellung hervorgeht:

		Berechnet	Gefunden
C_4	48	26·82	26·83
H_7	7	3·91	4·12
Br	80	44·69	44·67
N_2	28	15·64	15·79
O	16	8·94	8·59
Mol.	179	100·00	100·00

Die freie Basis ist in kaltem Wasser schwer, in heissem leicht mit stark alkalischer Reaction löslich; Alkohol sowie siedendes Chloroform oder Benzol nehmen sie ebenfalls auf, beim Erkalten fällt sie in langen Nadeln wieder aus; in Äther ist sie unlöslich. Von Säuren wird sie leicht aufgenommen, indem sie mit diesen neutral reagirende Salze bildet; so hinterbleibt das Sulfat, als in Wasser und Alkohol leicht lösliche, schwer

krystallisirende Masse beim Abdampfen der mit Schwefelsäure neutralisirten Lösung der freien Base. Wird dieselbe in wässeriger Bromwasserstoffsäure gelöst, eingeengt und krystallisiren gelassen, so erhält man wohl ausgebildete Krystalle, welche in allen Eigenschaften mit dem oben beschriebenen Bromhydrat übereinstimmen. Der Brompropylenharnstoff schmilzt bei 120° C.; die wässerige Lösung gibt mit Silbernitrat einen weissen, dem Chlorsilber ähnlichen Niederschlag, der sowohl im Ammoniak wie in Salpetersäure löslich ist; aus Sublimatlösung wird ein schwerer, flockiger Niederschlag gefällt.

Versuche, dem Körper das gebundene Brom zu entziehen, blieben erfolglos: Zinn und Salzsäure wirken nicht ein, Natriumamalgam reducirt zwar, doch liessen sich keine fassbaren Producte erhalten. In ähnlicher Weise verlief die Einwirkung von alkoholischem Ammoniak, die Spaltung durch Alkalien, sowie auch mit der freien Base und deren Salzen ausgeführte Oxydationsversuche; es bleibt somit die endgiltige Entscheidung über die Constitution der Verbindung weiteren Versuchen vorbehalten.

Herr Prof. Dr. S. v. Wroblewski an der Universität in Krakau überreicht folgende Notiz: „Über den Gebrauch des siedenden Sauerstoffs als Kältemittel, über die Temperatur, welche man dabei erhält und über die Erstarrung des Stickstoffs."

Unter allen Gasen, die man früher als permanente betrachtete, zeigt nur der Wasserstoff bei der Temperatur von — 136°C. keine Spuren der Verflüssigung. Auch wenn man ihn bei dieser Temperatur dem Drucke von 150 Atmosphären aussetzt und dann sich plötzlich — soweit es mein Liquefactionsapparat gestattet — ausdehnen lässt, sieht man keinen Nebel in der Glasröhre, welche das Gas enthält, entstehen. Für die Verflüssigung des Wasserstoffs ist offenbar eine niedrigere Temperatur nothwendig als das Minimum, welches mit Hilfe des im Vacuum verdampfenden Äthylens erreicht wird.

Unter allen schwieriger als das Äthylen verflüssigbaren Gasen, die man zur Erzeugung einer noch niedrigeren Temperatur benützen könnte, schien mir der Sauerstoff für diesen Zweck am meisten geeignet zu sein.

Seitdem die Bedingungen, bei welchen der Sauerstoff sich verflüssigt, genau festgestellt worden sind, ist es nicht schwierig, dieses Gas in flüssigem Zustande in grösseren Mengen zu erhalten und bereits seit Anfang October v. J. bediene ich mich des flüssigen Sauerstoffs als Kältemittel.

In grösserer Menge verflüssigt und durch plötzliche Aufhebung des Druckes zum gewaltsamen Sieden gebracht, erstarrt der Sauerstoff nicht wie die flüssige Kohlensäure. Er lässt aber sowohl auf dem Boden des Gefässes, in welchem er enthalten gewesen ist, wie auf dem abzukühlenden Gegenstande, welcher

im flüssigen Sauerstoff eingetaucht war, einen krystallinischen Niederschlag zurück. Es muss durch weitere Versuche entschieden werden, ob dieser Niederschlag aus Sauerstoffkrystallen allein besteht oder ob er zum Theil oder gänzlich von den möglichen Verunreinigungen des Gases herrührt, da der zu diesen Versuchen benützte Sauerstoff aus dem Gemische von chemisch reinem, chlorsaurem Kali und Braunstein entwickelt wird. Dieser Niederschlag verschwindet, sobald die Temperatur etwas zu steigen beginnt. Besteht der abzukühlende Gegenstand aus einer Glasröhre, so ist oft die dünne Schicht dieses Niederschlages für den Beobachter sehr störend.

Der zweite Umstand, welcher den Gebrauch des flüssigen Sauerstoffs als eines Kältemittels sehr schwierig macht, ist die Nothwendigkeit, mit ihm in geschlossenen, sehr festen Gefässen zu experimentiren. Es ist mir bis jetzt nicht gelungen, den Sauerstoff im Zustande einer statischen Flüssigkeit unter dem Drucke von einer Atmosphäre zu erhalten. Aus diesem Grunde musste ich die zur Abkühlung bestimmten Gegenstände in die Apparate hineinsetzen, in welchen die Verflüssigung, respective Ansammlung des flüssigen Sauerstoffs stattfindet, und ich konnte nur von der Kälte Nutzen ziehen, die in dem Augenblicke erzeugt wird, in welchem die ganze, den abzukühlenden Gegenstand umgebende Masse des Sauerstoffs durch plötzliche Aufhebung des Druckes in gewaltsames Sieden geräth. Da diese Apparate nothwendigerweise zum Theil aus Glas construirt worden sind, so ist die beständige Gefahr einer leider von Zeit zu Zeit stattfindenden starken Explosion für den Beobachter sehr unangenehm.

Die Hauptschwierigkeit für das Gelingen der Versuche besteht aber in der zu kurzen Dauer des Siedens des Sauerstoffs und demzufolge in der zu kurzen Dauer der hervorgebrachten Abkühlung.

Um die Temperatur des siedenden Sauerstoffs zu bestimmen, habe ich eine thermoelektrische Messmethode benützt, welche sich durch grosse Empfindlichkeit auszeichnet und alle vor sich gehenden Temperaturänderungen zu registriren gestattet. Die Angaben der benützten Messvorrichtungen wurden mit denjenigen eines Wasserstoffthermometers zwischen + 100 und — 130° C. verglichen. Die Natur der Function, welche den Zusammenhang

dieser Angaben darstellt, gestattete, als erste Näherung —186° C. für die Temperatur des unter den oben angegebenen Bedingungen zum Sieden gebrachten Sauerstoffs festzusetzen.

Bis jetzt konnte ich der Wirkung dieser Kälte mit Erfolg nur Stickstoff aussetzen. Comprimirt in einer Glasröhre, abgekühlt im Strome des siedenden Sauerstoffs und gleich nachher expandirt, erstarrt dieses Gas und fällt in Schneeflocken nieder, welche aus Krystallen von bemerkenswerther Grösse bestehen.

Über Jackson und Menke's Methode der Bereitung des Borneols aus Campher.

Von **J. Kachler** und **F. V. Spitzer.**

(Aus dem Universitätslaboratorium des Prof. A. Lieben.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 17. Jänner 1884.)

Vor Kurzem haben die Herren Loring Jackson und A. E. Menke[1] eine neue Methode der Darstellung von Borneol aus Campher veröffentlicht, welche in Folgendem besteht „Campher (10 Grm.) wird in der zehnfachen Menge gewöhnlichen Alkohol aufgelöst und ein Drittel mehr als die berechnete Menge Natrium (4 Grm.), in Stücken von circa 1 Grm. allmälig hinzugefügt; nach beendigterReaction wird der Alkohol zur Hälfte abdestillirt, im Rückstande durch Wasserzusatz das Boreol abgeschieden und aus möglichst wenig Alkohol umkrystallisirt. Das erhaltene Product schmilzt bei 197 °C. und besitzt den Geruch und die Zusammensetzung des Borneols. 10 Grm. Campher sollen auf diese Weise 9·4 Grm. rohes Borneol d. i. 94% der theoretisch berechneten Menge geben und der Process nach der Gleichung:

$$C_{10}H_{16}O + H_2 = C_{10}H_{18}O$$

verlaufen."

Abgesehen von der raschen und bequemen Ausführbarkeit wäre diese neue Methode in theoretischer Beziehung von Wichtigkeit, denn danach würde der Campher direct durch Einwirkung von Wasserstoff, aus Alkohol und Natrium entwickelt, in Borneol übergeführt werden können, während bisher ähnliche Versuche erfolglos blieben.

Es interessirte uns diese neue Methode kennen zu lernen und wir haben diesbezügliche Versuche genau nach den betreffenden Angaben ausgeführt, jedoch sind wir nicht in der Lage, die oben erwähnten Resultate zu bestätigen.

---

[1] Amer. chem. Jour. S. 270—271; im Auszuge Berl. Ber. 1883, 2930.

I. Versuch. 10 Grm. Campher wurden in 100 Grm. gewöhnlichen 94% Alkohol gelöst und 4 Grm. Natrium in Stücken von $^1/_2$ bis 1 Grm. allmälig zugefügt, wobei dasselbe ziemlich rasch unter Erwärmung und Gasentwicklung verschwand. Von der klaren, schwach gelblich gefärbten Lösung wurde der Alkohol zur Hälfte abdestillirt und der Rückstand mit Wasser versetzt. Die dabei abgeschiedene, weisse krystallinische Masse abfiltrirt, mit Wasser gewaschen und hierauf zwischen Leinwand gepresst, betrug 9 Grm. Nach dem Umkrystallisiren aus möglichst wenig warmem Alkohol wurde die Hauptmenge der Substanz als erste Krystallisation durch Absaugen und Waschen mit etwas kaltem Alkohol von der Mutterlauge getrennt, während man die Letztere vollständig eintrocknen liess; beide Krystallfractionen wurden sublimirt.

Der zuerst aufgefangene Theil der Hauptmenge zeigte den Schmelzpunkt von 181°C. und besass entschiedenen Geruch nach Campher; das folgende Sublimat schmolz bei 182 bis 183°C. und erinnerte in seinem Geruche zugleich an Campher und Borneol. Die sublimirte zweite Krystallfraction schmolz bei 183 bis 184°C. und hatte ebenfalls den Geruch eines Gemenges von Campher und Borneol.

II. Versuch. Der Vorhergehende wurde der Controle wegen wiederholt; das aus der alkoholischen Lösung mit Wasser gefällte Product jedoch direct fractionirt sublimirt. Die erste Fraction schmolz bei 180 bis 181° und roch nach Campher; die zweite verhielt sich gleich, während die dritte Fraction den Schmelzpunkt von 185°C. zeigte und zugleich nach Campher und Borneol roch.

Offenbar sind die erhaltenen Producte Gemenge von Borneol und Campher, denn der Schmelzpunkt von Borneol wurde unter denselben Verhältnissen bei 199·5°C. (uncorr.) und der des Camphers bei 176°C. (uncorr.) gefunden. Eine Verbrennungsanalyse wurde nicht ausgeführt, da in einem solchen Falle die Resultate derselben nicht massgebend erscheinen:

		Jackson und Menke.
$C_{10}H_{16}O$	$C_{10}H_{18}O$	Gefunden
C ...78·94	77·92	78·07
H ...10·53	11·69	11·98

III. Versuch. Um uns zu überzeugen, dass nicht etwa die bei der Einwirkung des Natriums auf die alkoholische Campherlösung freiwerdende Wärme der vollständigen Umwandlung des Camphers in Borneol hinderlich sei, haben wir eine Operation unter Vermeidung jeder Temperaturerhöhung, durch Eintragen kleiner Natriummengen und unter sorgfältiger Kühlung ausgeführt.

Ohne wie früher von der Lösung den Alkohol theilweise abzudestilliren, wurde mit Wasser gefällt und die abgeschiedene Substanz aus wenig Alkohol umkrystallisirt und dann sublimirt. Von der zuerst auskrystallisirten Hauptmenge zeigte das erste Sublimat entschiedenen Camphergeruch und den Schmelzpunkt von 179°C., das zweite den von 179 bis 180°, das dritte ebenfalls den von 179 bis 180°C., während die sublimirte zweite Krystallfraction bei 181 bis 182°C. schmolz. Mithin wurde auch auf diese Weise kein reines Borneol erhalten.

Dass die Bildung eines solchen nach dieser neuen Methode nicht erfolgen kann, geht schon aus dem Umstande hervor, dass der grösste Theil des bei der Operation durch Natrium entwickelten Wasserstoffes als solcher entweicht. Wir haben dies aus folgenden Versuchen ersehen können:

5 Grm. Campher wurden in 50 Grm. gewöhnlichen Alkohol gelöst und in einem passenden Apparate, der das Auffangen des entwickelten Gases gestattete, eine genau gewogene Menge Natrium 1·330 Grm. mittelst eines umkippbaren Eimerchens eingetragen. Das aufgefangene Gasvolum [1] betrug 569 Cc. bei 14°C. und 762 Mm. atmosphärischen Druck; oder 0·0479 Gr. H. Da nun die angewandten 1·330 Gr. Na im Stande sind 0·0578 Gr. H zu entwickeln, so ergibt sich, dass 82·8% des gesammten Wasserstoffes aufgefangen wurden und natürlich ausser Wirkung blieben.

Ein zweiter Versuch in derselben Weise mit 5 Gr. Campher, 59 Gr. Alkohol und 0·9490 Gr. Natrium angestellt, lieferte 266 Cc. Gas bei 14°C. und 760·5 Mm. Druck, das ist also 0·02232 Gr. H. Dem angewandten Natrium entsprechen 0·04126 Grm. H, so dass

[1] Das aufgefangene Gasvolum ist gleich dem Volum des entwickelten Wasserstoffes, da das Gasvolum des Apparates vor und nach dem Versuche das gleiche war.

in diesem Falle 54·1% des gesammten Wasserstoffes nicht zur Wirkung gelangten.

Um zu sehen ob der Apparat eine besondere Fehlerquelle einschliesse, wurden 50 Gr. Alkohol mit 0·9965 Gr. Natrium jedoch ohne Campher in gleicher Weise behandelt. Das entwickelte Gas betrug 510 Cc. bei 14°C. und 760·2 Mm. Druck, das ist 0·0428 Gr. H statt den berechneten 0·04332 Gr.; es wurden 98·78% also nahezu sämmtlicher Wasserstoff aufgefangen.

Aus diesen Resultaten geht nun weiter hervor, dass die einzelnen Operationen ungleich verlaufen, dass dabei immer nur ein Theil des durch Natrium entwickelten Wasserstoffes zur Wirkung gelangt, und dass demnach der angewandte Campher nicht vollständig nach der Gleichung:

$$C_{10}H_{16}O + H_2 = C_{10}H_{18}O$$

umgesetzt werden kann.

Eine Trennung des Borneols vom Campher ist nicht leicht durchführbar; um jedoch die Quantität des bei einem solchen Versuche entstandenen Borneols zu bestimmen, haben wir das Rohproduct (Gemenge von Borneol und Campher) durch Behandlung mit Phosphorpentachlorid in die entsprechenden Chloride übergeführt. Borneol liefert damit Borneolchlorid $C_{10}H_{17}Cl$[1] Schmelzpunkt 157°C., während Campher Campherdichlorid $C_{10}H_{16}Cl_2$[2] Schmelzpunkt 155 bis 156°C. bildet.

Nach den Bedingungen des ersten Versuches wurden aus 10 Grm. Campher 9 Grm. des Gemenges von Borneol und Campher erhalten und dasselbe in einem Kolben, der 27 Grm. Phosphorchlorid enthielt, allmälig unter Kühlung mit Eiswasser eingetragen. Nach zehntägigem Stehen war noch eine kleine Menge Phosphorchlorid unverändert geblieben und nun wurde das Ganze mit viel Wasser behandelt. Die ausgeschiedene, weisse weiche Masse nach dem Waschen mit Wasser zwischen Leinwand und Papier gepresst, betrug 10 Grm. Dieselbe wurde in absoluten Äther gelöst, die Lösung mittelst Chlorcalcium getrocknet, von diesem durch Filtriren getrennt und nochmals mit salpetersaurem

[1] J. Kachler, Annal. d. Chem. 164, 77.
[2] F. V. Spitzer, Sitzungsber. d. k. Akad. 1878.

Kalk längere Zeit stehen lassen. Nachdem aus der abfiltrirten Lösung der Äther durch ein schwach angeheiztes Wasserbad vollständig entfernt war, blieb eine weisse, krystallinische Substanz zurück, die den Schmelzpunkt von 150° C. (uncorr.) zeigte. Die längere Zeit in einer Glocke über Chlorcalcium gestandene Verbindung ergab bei einer, nach der Methode von Carius ausgeführten Chlorbestimmung folgendes Resultat:

0·2216 Grm. gaben 0·2839 Grm. Ag Cl.

Gefunden	Berechnet	
	$C_{10}H_{17}Cl$	$C_{10}H_{16}Cl_2$
Cl ..31·69	20·58	34·29%

Aus diesem gefundenen Chlorgehalte berechnet sich, dass die analysirte Substanz aus 18·96% Borneolchlorid und 81·04% Campherdichlorid besteht; daraus ergibt sich weiterhin, dass das ursprüngliche Product 22·8% Borneol und 77·2% unveränderten Campher enthält.

Fassen wir die Ergebnisse dieser Versuche zusammen, so geht hervor, dass bei der Einwirkung von Natrium auf eine alkoholische Lösung von Campher nur ein Theil des Letzteren in Borneol umgewandelt wird und da in diesem Falle eine Trennung der beiden Substanzen kaum durchführbar ist, so erweist sich die neue von Jackson und Menke vorgeschlagene Methode zur Darstellung von Borneol am Campher nicht geeignet.

Schliesslich wollen wir noch hervorheben, dass es uns fraglich erscheint, ob überhaupt der Wasserstoff, welcher aus Alkohol durch Natrium entwickelt wird, den Campher in Borneol nmwandelt; wir glauben vielmehr, dass ein Theil des Natriums so wie in einem, für dieses indifferenten Lösungsmittel, auf Campher in der gewöhnlichen Weise (Baubigny's Methode) wirkt, indem es darin Wasserstoff ersetzt nnd zugleich Borneolnatrium bildet.

Gehaltsbestimmung reiner wässeriger Glycerinlösungen mittelst ihrer Brechungsexponenten.

Von **F. Strohmer**,
Assistent der k. k. landw.-chem. Versuchsstation in Wien.

(Vorgelegt in der Sitzung am 20. December 1883.)

Ist die Aufgabe gestellt den Gehalt einer wässerigen Glycerinlösung zu bestimmen, so kann man sich der Thatsache bedienen, dass das Brechungsvermögen einer solchen Lösung mit der zunehmenden Menge des vorhandenen Glycerins wächst. Wenn dieser Umstand noch nicht benützt wurde, so hat dies gewiss nur darin seinen Grund, dass die Bestimmung des Brechungsexponenten bisher zu den zeitraubendsten und subtilsten physikalischen Untersuchungen gehörte. In neuerer Zeit hat nun C. Abbe[1] auf das Princip der Totalreflexion eine Methode basirt und Apparate construirt, mit welchen das Brechungsvermögen von flüssigen Körpern äusserst genau und in kürzester Zeit ermittelt werden kann, so dass die gestellte Aufgabe zu einer der leicht lösbarsten gemacht worden ist. Ich habe mich des von ihm construirten sogenannten grossen Refractometers[2] bedient, um die Brechungsexponenten unzweifelhaft reiner Glycerinlösungen von genau bestimmtem specifischen Gewichte zu ermitteln.

Da sich von den besten Sorten reinsten Glycerins des Handels bei genauer Untersuchung nur zwei Proben als ganz chemisch rein erwiesen, wurde bei den nachfolgenden Untersuchungen ausser diesen beiden krystallisirtes Glycerin, wovon ich ein grösseres Quantum dem Herrn F. A. Sarg's Sohn & Co. in Wien verdanke, verwendet. Dasselbe wurde unter einer Glocke über Schwefelsäure zum Theil zerfliessen gelassen, der flüssige Theil

---

1 Neue Apparate zur Bestimmung des Brechungs- und Zerstreuungsvermögens fester und flüssiger Körper. Jena 1874.

2 Ibid. p. 46 (Drittes Verfahren) und Tafel I, Figur 7.

vom festen abgetrennt, und nach dreimaliger Wiederholung dieser Operation der zurückgebliebene Krystallkuchen im Recipienten der Luftpumpe über Schwefelsäure für die Versuche aufbewahrt; derselbe zerfloss bei der höheren Temperatur, wie selbstverständlich zu einem dicken Syrup, der vollkommen frei von Fettsäuren und Mineralstoffen war.

Beim Verbrennen von 0·2045 Gr. wurden erhalten 0·2928 Gr. CO_2 und 0·1622 Gr. H_2O daher

	Gefunden	Berechnet für $C_3H_5(OH)_3$
C =	39·05%	39·13%
H =	8·81	8·70

Es spricht also auch das Ergebniss der Elementaranalyse für die Reinheit des verwendeten Präparates und namentlich dafür, dass dasselbe frei von Wasser war.

Die specifischen Gewichte wurden piknometrisch bei 17·5° C. bestimmt und zwar einmal mit einem Instrumente nach Sprengel[1] und einmal mit einem solchen nach der Regnault'schen Form. Der Wasserinhalt beider Instrumente war durch zahlreiche Vorversuche auf das genaueste ermittelt worden und beziehen sich die specifischen Gewichte auf Wasser von 17·5° C. Ebenso wie diese sind die unten angegebenen Brechungsexponenten die Mittel mehrerer getrennter Einstellungen an zwei Refractometern der Firma Schmidt & Haensch in Berlin, welche Instrumente vorher auf ihre Richtigkeit mit reinem Wasser und verschiedenen Ölen von bekanntem Brechungsvermögen geprüft worden waren.

Da die Brechungsexponenten bei mittlerer Temperatur, also ebenfalls bei 17·5° C. bestimmt werden sollten, so wurde vorher der Einfluss der Lufttemperatur auf die Beobachtung nach der Abbe'schen Methode studirt. Eine Glycerinlösung, welche, auf 17·5° C. gebracht, bei einer Lufttemperatur von 18·2° C. den Brechungsexponenten $N_{(D)} = 1{\cdot}8810$ zeigte, wurde zu diesem Zwecke im verschlossenen Gefässe abgekühlt, respective erwärmt,

[1] Pogg. Annal. 150, p. 459.

und bei gleich bleibender Lufttemperatur der Brechungsexponent abermals bestimmt und nachstehende Resultate erhalten:

	Temperatur der Glycerinlösung.	Brechungsexponent $n_{(D)}$.
Temperatur der Luft 18·2° C.	+ 0° C.	1·3805
	+10°	1·3810
	+15°	1·3810
	+17·5°	1·3810
	+20°	1·3810
	+30°	1·3810
	+35°	1·3815

Aus diesen Zahlen ist ersichtlich, dass, trotz der grossen Temperaturschwankungen der Lösung, die Änderungen im Brechungsexponenten gleich Null sind oder zum mindesten innerhalb der Beobachtungsfehler fallen, was nur darin seinen Grund haben kann, dass die zu prüfende Flüssigkeit in der geringen Quantität, wie sie bei der Abbe'schen Methode zur Verwendung kommt, sogleich die Temperatur des Instrumentes annimmt. Sollten nun die Brechungsexponenten für 17·5° C. gelten, so mussten auch die Beobachtungen zu einer Zeit und in einem Raume ausgeführt werden, wo die Lufttemperatur und mit dieser jene des Instrumentes nur wenig von der normalen abweicht, was bei vorliegender Untersuchung eingehalten wurde. Die gefundenen Brechungsexponenten für Glycerinlösungen verschiedenen specifischen Gewichtes sind in nachstehender Tabelle I enthalten.

Werden diese Werthe graphisch dargestellt, so erhält man eine Gerade oder es ist

$$n = a + b \cdot \delta$$

Hat man nun eine Reihe solcher Gleichungen

$$n_1 = a + b\delta_1$$
$$n_2 = a = b\delta_2$$
$$\ldots\ldots\ldots\ldots$$
$$\ldots\ldots\ldots\ldots$$
$$n_g = a + b\delta_g$$

Tabelle I.

Nr.	Spec. Gewicht bei 17·5° C.	Brechungsexponent $n_{(D)}$ bei 17·5° C.	Lufttemperatur ° C.
1	1·262	1·4725	
2	1·262	1·4725	
3	1·255	1·4675	
4	1·252	1·4665	
5	1·242	1·4605	
6	1·238	1·4580	
7	1·237	1·4580	
8	1·236	1·4575	17·2°
9	1·234	1·4560	
10	1·228	1·4535	
11	1·219	1·4480	
12	1·212	1·4440	
13	1·210	1·4420	
14	1·210	1·4420	
15	1·205	1·4400	
16	1·200	1·4370	
17	1·191	1·4325	
18	1·190	1·4320	
19	1·183	1·4280	17·8°
20	1·182	1·4275	
21	1·171	1·4215	
22	1·168	1·4195	
23	1·167	1·4190	
24	1·165	1·4180	18°
25	1·164	1·4170	
26	1·162	1·4160	
27	1·160	1·4150	
28	1·157	1·4130	
29	1·156	1·4125	
30	1·151	1·4105	17·4°
31	1·140	1·4050	
32	1·128	1·3980	
33	1·125	1·3965	
34	1·114	1·3905	17°
35	1·110	1·3890	

so findet man bekanntlich nach der Methode der kleinsten Quadrate die richtigsten Werthe für a und b wenn

$$ag + b[\delta] = [n]$$

$$a[\delta] + b[\delta\delta] = [n\delta] \text{ oder}$$

$$a = \frac{[n][\delta\delta] - [\delta][n\delta]}{[\delta\delta]g - [\delta]^2}$$

$$b = \frac{[n\delta]g - [n][\delta]}{[\delta\delta]g - [\delta]^2} \text{ wird.}$$

Aus Tabelle I ergibt sich nun:

$$[n] = 50 \cdot 1365,\ [\delta] = 41 \cdot 686,\ [\delta\delta] = 49 \cdot 711760,$$
$$[n\delta] = 59 \cdot 74938,\ g = 35[\delta]^2 = 1737 \cdot 72259,$$
$$[\delta\delta]g = 1739 \cdot 91160,\ [n\delta]g = 2091 \cdot 22830,$$
$$[n][\delta] = 2089 \cdot 990,\ [n][\delta\delta] = 2492 \cdot 37366$$
$$[\delta][n\delta] = 2490 \cdot 71264 \text{ mithin}$$
$$a = 0 \cdot 75875$$
$$b = 0 \cdot 56569 \text{ oder}$$
$$n_{(D)} = 0 \cdot 75875 + 0 \cdot 56569\ \delta.$$

Um aus den Brechungsexponenten einer Glycerinlösung auf den Gehalt zu schliessen, sollte aus dem specifischen Gewicht für die untersuchten Flüssigkeiten derselbe berechnet werden. Die Beziehungen zwischen Gehalt und specifischem Gewicht wässeriger Glycerinlösungen wurden schon von mehreren Forschern bearbeitet, die Resultate, die dieselben jedoch fanden, differiren, wie aus nachstehenden Zahlen hervorgeht sehr bedeutend unter einander. Es fanden nämlich:

Procente Glycerin	Metz,	Fabian,	Schweikert,	Champion und Pellet.
	Specifisches Gewicht			
	17·5° C.	17·5	?	15° C.
100	1·261	—	1·267	1·264
90	1·232	1·232	1·234	1·238
80	1·206	1·204	1·203	1·211
70	1·179	1·179	1·173	—
60	1·153	1·159	1·145	—
50	1·125	1·127	1·118	—

Um der Berechnung richtige Zahlen zu Grunde zu legen, war es demnach nothwendig, diese Bestimmungen zu wiederholen; es wurden desshalb aus dem oben erwähnten chemisch reinen und wasserfreien Glycerin reine wässerige Lösungen von genau bestimmtem Gehalt unter den üblichen Vorsichtsmassregeln dargestellt und deren specifische Gewichte auf das genaueste ermittelt.

Aus den gefundenen Zahlen ergibt sich:

Procente Glycerin	Spec. Gewicht bei 17·5° C.
100	1·262
90	1·236
80	1·210
70	1·182
60	1·151
50	1·128

Mittelst dieser Zahlen und der für den Brechungsexponenten gegebenen Formel wurde die Tabelle II berechnet.

Setzt man in der Formel

$$n_{(D)} = 0 \cdot 75875 + 0 \cdot 56569\,\delta,\ \delta = 1,$$

also die Dichte einer Glycerinlösung vom Gehalte Null, d. i. Wasser, so erhält man: $n_{(D)} = 1 \cdot 32444$, währenddem sich nach Rühlmann für Wasser von 17·5° C. $n_{(D)} = 1 \cdot 33313$ berechnet.

Die Übereinstimmung dieser beiden Zahlen ist darum keine ganz scharfe, da nur Glycerinlösungen von 100 bis circa 45 Procent Gehalt untersucht wurden, und zwar desshalb, weil zumeist nur concentrirtere Lösungen Behufs Prüfung den Chemikern vorgelegt werden. Will man den Brechungsexponenten durch die Concentration ausdrücken, so hat man da

$$C = \frac{100\,D}{D-1} \cdot \frac{(\delta-1)-Dk}{\delta} \text{ ist}$$

$$\delta = \frac{D(100+k)}{D(100-C)+C} \text{ und demnach}$$

$$n_{(D)} = 0 \cdot 75875 + \frac{0 \cdot 56569(100+k)\,D}{D(100-C)+C}$$

Tabelle II.

Gewichts-Procente Glycerin	Spec. Gewicht bei 17·5° C.	$n_{(D)}$ bei 17·5° C.	Gewichts-procente Glycerin	Spec. Gewicht bei 17·5° C.	$n_{(D)}$ bei 17·5° C.
100	1·262	1·4727	74	1·193	1·4336
99	1·259	1·4710	73	1·190	1·4319
98	1·257	1·4698	72	1·188	1·4308
97	1·254	1·4681	71	1·185	1·4291
96	1·252	1·4670	70	1·182	1·4274
95	1·249	1·4653	69	1·179	1·4257
94	1·246	1·4636	68	1·176	1·4240
93	1·244	1·4625	67	1·173	1·4223
92	1·241	1·4608	66	1·170	1·4206
91	1·239	1·4596	65	1·167	1·4189
90	1·236	1·4579	64	1·163	1·4167
89	1·233	1·4563	63	1·160	1·4150
88	1·231	1·4551	62	1·157	1·4133
87	1·228	1·4534	61	1·154	1·4116
86	1·226	1·4523	60	1·151	1·4099
85	1·223	1·4506	59	1·149	1·4087
84	1·220	1·4489	58	1·146	1·4070
83	1·218	1·4478	57	1·144	1·4059
82	1·215	1·4461	56	1·142	1·4048
81	1·213	1·4449	55	1·140	1·4036
80	1·210	1·4432	54	1·137	1·4019
79	1·207	1·4415	53	1·135	1·4008
78	1·204	1·4398	52	1·133	1·3997
77	1·202	1·4387	51	1·130	1·3980
76	1·199	1·4370	50	1·128	1·3969
75	1·196	1·4353			

C bedeutet hier den Procentgehalt der Lösung, *D* das specifische Gewicht des wasserfreien Glycerins d. i. $D = 1·262$ und *k* die Contraktion. Dieselbe berechnet sich bei

90 Percent mit 0·507
80 „ „ 0·904
70 „ „ 1·018
60 „ „ 0·763
50 „ „ 1·091

Neben den Brechungsexponenten sollte auch das Farbenzerstreuungsvermögen der reinen Glycerinlösungen bestimmt werden, es wäre das, da ja einem bestimmten Brechungsindex eine bestimmte Dispersion bei ein und derselben Lösung entspricht zugleich ein Kriterium für die Reinheit einer zu untersuchenden Lösung. Diese Untersuchungen mussten aber leider unterbleiben, da mir von Seite der Verfertiger des Instrumentes die zur Berechnung nothwendigen Zahlen über die Constanten des Doppelprismas und Compensatorprismas bis heute nicht zugekommen sind.

Über das Morin.

Von **R. Benedikt** und **K. Hazura.**

(Aus dem chemischen Laboratorium der k. k. technischen Hochschule in Wien.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 7. Februar 1884.)

Die Untersuchung der Pflanzenfarbstoffe ist gegenüber derjenigen der Theerfarbstoffe in der letzten Zeit von den Chemikern arg vernachlässigt worden. Wir haben uns wieder diesem Gegenstande zugewendet und vorerst mit dem Morin, Brasilin und Haematoxylin begonnen und sind nun in der Lage, über einen mit dem Morin angestellten Versuch berichten zu können, welcher geeignet ist, die bisher über die Constitution dieses wichtigen gelben Farbstoffes herrschenden Ansichten vollständig umzustossen.

Behandelt man in Eisessig suspendirtes Morin unter gewissen Vorsichtsmassregeln, über welche wir seinerzeit ausführlich berichten werden, mit Salpetersäure, so löst es sich ohne Gasentwicklung auf. Nach dem Verdünnen mit Wasser fällt überschüssiges Barythydrat-Oxalsäure, amorphe Nebenproducte und ein krystallisirbares Nitroderivat aus, von welchem wir aber eine zu geringe Menge erhielten, um es analysiren zu können.

Aus dem Filtrate wird der Baryt mit Schwefelsäure ausgefällt, dann wird filtrirt und mit Äther ausgeschüttelt. Nach dem Abdestilliren des Äthers und Vertreiben der Essigsäure auf dem Wasserbade hinterblieb ein Rückstand, welcher aus Wasser umkrystallisirt, leicht als assymmetrische Resorcylsäure erkannt werden konnte. Analyse, Krystallwassergehalt, Schmelzpunkt und Eisenchloridreaction waren mit den in der Literatur enthaltenen Angaben übereinstimmend, bei der Destillation wurde Resorcin erhalten.

Aus 45 Grm. Morin wurden 8 Grm. Resorcylsäure, somit nahezu 18 Percent gewonnen.

Nach Hlasiwetz und Pfaundler zerfällt Morin bei der Reduction mit Natriumamalgam glatt in zwei Moleküle Phloroglucin, wesshalb sie ihm die Formel $C_{12}H_{10}O_6$ geben und die eben genannte Reaction durch die Gleichung

$$C_{12}H_{10}O_6 + H_2 = 2C_6H_6O_3$$

ausdrücken. Da nun derjenige Theil des Morinmoleküles, welcher bei der Oxydation Resorcylsäure gibt, unmöglich bei der Reduction Phloroglucin geben kann, so müssen die genannten ausgezeichneten Forscher ein Reductionsproduct des Morins übersehen haben.

Wir sind damit beschäftigt, alle einschlägigen Versuche sorgfältig zu wiederholen und haben uns zu dieser vorläufigen Mittheilung nur entschlossen, weil die Beschaffung des Materiales eine so langwierige ist, dass wir voraussichtlich längere Zeit bis zum völligen Abschlusse der Versuche benöthigen werden.

Bemerkungen über das Picrotoxin.

Von **L. Barth** und **M. Kretschy.**

(Vorgelegt in der Sitzung am 6. März 1884.)

Im dritten Hefte des 222. Bandes der Annalen der Chemie (pag. 313 u. f.) veröffentlicht Herr Ernst Schmidt eine längere Abhandlung über das Picrotoxin, in der er seine und seiner Schüler Erfahrungen über diesen Körper zusammenstellt, ohne, wenigstens im Wesentlichen, dem schon Bekannten Neues hinzuzufügen[1]. Es findet sich in dieser Abhandlung der folgende Passus:

„Die Erfahrungen, welche ich im Vereine mit Herrn Löwenhardt bei der Untersuchung des Picrotoxins gesammelt und bereits vor einiger Zeit zum Theile veröffentlicht habe, stehen durchaus nicht im Einklang mit den erwähnten Angaben von Barth und Kretschy, wohl aber stimmen dieselben überein mit den Untersuchungsresultaten von Paterno und Oglialoro, welche die einheitliche Natur des Picrotoxins auch nach dem Erscheinen der Publication ersterer Forscher noch aufrecht zu erhalten suchten."

Darnach möchte es scheinen als ob unsere Beobachtungen und Analysen unrichtig gewesen wären und als ob sich die Frage ausschliesslich darum drehen würde: Ist das alte Picrotoxin ein

---

[1] Es geht dies daraus hervor, dass unsere Erwiderung auf die Angriffe von Paterno und Oglialoro (Zur Picrotoxinfrage, Monatshefte II, pag. 796 u. f.), die zugleich auch die kurze Mittheilung von Schmidt und Löwenhardt (Berl. Ber. 1881 pag. 818) berührt, bis auf einige Punkte ebenso gut heute als Entgegnung auf die letzten Ausführungen von Schmidt geschrieben sein könnte und wir müssen die geehrten Fachgenossen, welche sich für diese, allerdings gegen unseren Willen so breit getretene Frage interessiren sollten, bitten, nach der Abhandlung von Schmidt unsere oben citirte einer kurzen Aufmerksamkeit zu würdigen.

Gemisch oder eine Verbindung. Beidem aber müssen wir widersprechen. Wir sehen uns genöthigt zu wiederholen, dass das Wesentliche, was man über Zusammensetzung, Trennung, Eigenschaften, Krystallform etc. der beiden im alten Picrotoxin vorkommenden Körper weiss, zuerst von uns mitgetheilt wurde. Auch unsere thatsächlichen Angaben sind alle bestätiget worden, es sei denn, dass man in die Richtigkeit einiger Analysen Zweifel setzte. Nur zwei Schlüsse, die wir aus unseren Beobachtungen gezogen haben, wurden angefochten nämlich: das alte Picrotoxin sei ein Gemisch und den für das Picrotoxin gefundenen analytischen Werthen entspreche am besten die Formel $C_{25}H_{30}O_{12}$.

Was den ersten Punkt betrifft, so sind die Gründe für und wider schon mehrmals gegen einander geltend gemacht worden.

Unser Hauptargument war Folgendes: Das alte Picrotoxin lässt sich durch indifferente Lösungsmittel bei Temperaturen unterhalb 100° und ohne irgend etwas aufzunehmen oder abzuspalten in zwei ganz verschiedene Körper trennen. Wir glaubten aus diesem Umstande schliessen zu dürfen, dass das alte Picrotoxin keine Verbindung, sondern ein Gemenge, allerdings ein schwierig trennbares sei. Dies wurde noch dadurch unterstützt, dass die verschiedenen Chemiker, welche das Picrotoxin analysirt haben, Zahlen für den C-Gehalt fanden, die unter einander um mehr als zwei Percent differirten, ein Umstand, der doch nicht bloss schlechtweg als „Versuchsfehler" hingestellt werden konnte.

Ein Hauptargument aber für Schmidt, das alte Picrotoxin als eine lose Verbindung anzusprechen, soll die Constanz der Zusammensetzung sein. Wir müssen gestehen, dass uns ein solcher Schluss unverständlich erscheint. Denn selbst abgesehen von den früheren Analysen, differiren die von Schmidt ausgeführten unter sich um reichlich ein Procent im C-Gehalte. Es kommen von 59·10 bis 60·17 nahezu alle Werthe von Zehntel zu Zehntel Procent für Kohlenstoff vor, z. B. C = 59·10 — 59·25 — 59·36 — 59·44 — 59·57 — 59·67 — 59·66 — 59·86 — 59·95 — 60·00 — 60 17 Procent.

Wir dürfen wohl die Frage stellen: Heisst man das eine constante Zusammensetzung? Darf man aus solchen Zahlen Mittelwerthe ziehen? Wir glauben nicht, und wenn Herr

Schmidt seine Analysen für einigermassen richtig hält, so muss er selber zugestehen, dass diese Differenzen nur in der Verschiedenheit der Substanzen ihren Grund haben können.

Wir sind überzeugt, dass das alte Picrotoxin bald mehr bald weniger Picrotin enthält, dass es also ein Gemisch ist, selbst wenn man eine gewisse Combination von neuem Picrotoxin und Picrotin als eine Verbindung gelten lassen will, man müsste denn diese sogenannten Verbindungen als nach den wechselndsten Verhältnissen zusammengesetzt annehmen. Dies wird auch bekräftigt durch den Umstand, dass das Fractioniren mittelst Wasser allein schon Substanzen von verschiedenem C-Gehalte liefert, wie unsere betreffenden, zum Theile auch Schmidt's eigene Analysen verschiedener Wasserfractionen beweisen. Dass Schmelzpunktbestimmungen der verschiedenen Präparate uns nicht geeignet erscheinen, um Schlüsse auf die Reinheit derselben zu ziehen, haben wir schon früher hervorgehoben, und auch die Löslichkeitsversuche sind, wie uns scheint, nicht recht beweisend, denn dass scheinbare Ungereimtheiten beim Fractioniren des alten Picrotoxins vorkommen, darauf haben wir schon früher hingewiesen auch bei Substanzen, die nach ihrem C-Gehalte Gemische sein mussten und bei denen etwa eine leichtere Abtrennung des einen oder andern, nach Schmidt's Ansicht durch Zerlegung entstandenen Productes doch auch zu erwarten gewesen wäre.

Auch die Auseinandersetzungen von Schmidt (l. c. p. 324), die Wirkungen des Benzols auf altes Picrotoxin betreffend, können wir als einen richtigen Beweis gegen unsere Ansicht nicht gelten lassen. Dass sich ein künstlich bereitetes Gemisch von Picrotin mit dem Körper $C_{15}H_{16}O_6$ etwas anders verhält als das natürliche, wird ebenfalls nicht besonders schwer gegen uns ins Gewicht fallen. Würde dieses aber wieder ganz gleich dem natürlichen sein, so hätte man aus diesem Umstande ebenso folgern können, das alte Picrotoxin sei eine Verbindung, die sich durch Zusammenauflösen der Bestandtheile wieder gebildet habe, als man dies aus dem entgegengesetzten Verhalten gefolgert hat.

Was nun das Picrotin betrifft, so hat Schmidt im Wesentlichen die von uns gemachten Angaben inclusive der Nichtgiftig-

keit desselben bestätigt. Dass man Picrotin nach unserer Methode (Fractioniren aus Benzol und Wasser) vollkommen rein darstellen kann, was Schmidt zu bezweifeln scheint (l. c. pag. 326), erhellt schon daraus, dass wir zuerst ein vollkommen ungiftiges Präparat erhalten haben. Schmidt ertheilt nun dem Picrotin, entgegen der von uns gebrauchten und der früher von ihm selbst provisorisch aufgestellten, die Formel $C_{15}H_{18}O_7$, welche zuerst von Paternó und Oglialaro gebraucht wurde.

Er kommt jetzt zu dieser Ansicht, weil es ihm gelungen ist „einestheils sich in den Besitz eines umfangreicheren analytischen Materials von dem Picrotin zu setzen und anderntheils das Verhalten dieses Körpers gegen Benzoylchlorid mit Erfolg zu studiren."

Es wird zweckmässig sein, bei dieser Gelegenheit daran zu erinnern, warum gerade diese Formel zuerst und zwar im Widerspruche mit manchen analytischen Daten von Paternó und Oglialoro aufgestellt wurde. Diese Forscher glaubten nämlich das Picrotin als Hydrat des Picrotoxins (neu) auffassen zu sollen unter der experimentell nicht aufrecht zu erhaltenden Annahme, dass die eine dieser Substanzen in die andere überzuführen sei. Auch Schmidt hat, wie aus mehreren Stellen seiner Abhandlung, wenigstens indirect, hervorzugehen scheint, eine solche Überführung nicht annehmen können. Ist nun ein solcher Zusammenhang nicht nachgewiesen und sind beweisende Derivate für die Formel nicht zu erhalten, so ist man eben zur Aufstellung einer solchen ausschliesslich auf die Analyse angewiesen. Die von Schmidt angeführten 16 Analysen zeigen aber ziemliche Differenzen im C-Gehalte (von 57·36 als niedrigster bis 58·09 als höchster Zahl), so zwar dass, die Richtigkeit der Analysen vorausgesetzt, doch wieder auf eine nicht vollständige Homogenität der einzelnen Präparate geschlossen werden muss. Die niedrigeren Zahlen stimmen aber ganz ausgezeichnet mit unserer, die höheren mit der von Schmidt angenommenen Formel. Warum wir die kleinsten Zahlen für den C-Gehalt als die besten ansehen, ist schon früher (Monatshefte II, pag. 798) erörtert. Auch hier glauben wir, dass es nicht gestattet ist, aus solchen Zahlen ein Mittel zu ziehen, das übrigens ganz so gut auf unsere Formel $C_{25}H_{30}O_{12}$, als auf die Formel $C_{15}H_{18}O_7$ stimmt.

Wie früher Paternó und Oglialoro, so verfährt jetzt auch Schmidt, indem er zur Bekräftigung seiner Ansichten sich auf mehrere unserer Picrotinanalysen bezieht. Wir haben aber schon früher bemerkt, dass wir die grösste Anzahl unserer Analysen als Orientirungsanalysen, die Substanzen, von denen sie gemacht wurden, als nicht rein (als Gemische) bezeichneten, dass wir daher das Einbeziehen beliebiger Analysen zur Feststellung von Mittelwerthen nicht zugeben können. Die Analysen, welche wir von reinen, beim Umkrystallisiren sich nicht mehr ändernden Substanzen gemacht haben, gaben auch stets dieselben Werthe und wir können nur hinzufügen, dass wir unserer Zahlen wohl in den allermeisten Fällen auf 0·2 Procent sicher sind. Ob die Bemerkung von Schmidt, durch welche er die etwas niedrigeren C-Gehalte von Löwenhardt zu erklären versucht, auch stillschweigend für uns gilt, können wir allerdings nicht genau wissen, darum sei jedenfalls bemerkt, dass wir alle Analysen nur im Sauerstoffstrome und mit einer hinter dem Schiffchen befindlichen Spirale von oxydirtem Kupfer ausgeführt haben.

Noch sei mit einigen Worten der von Schmidt dargestellten Benzoylverbindung gedacht. Er selbst gibt an, dass sich die bei der Analyse erhaltenen Daten nicht auf ein directes Derivat des Körpers $C_{15}H_{18}O_7$ rechnen lassen, sondern dass man die Annahme machen müsse, es spalte sich bei der betreffenden Reaction zugleich Wasser ab. Damit gelangt er zur Formel

$$C_{15}H_{15}(C_7H_5O)O_6$$

welche als die eines Benzoylpicrotoxins (— picrotoxinins) zu betrachten wäre. Obwohl nun eine Wasserabspaltung bei dieser Reaction nicht gerade nothwendig vorauszusehen war, so wäre sie immerhin möglich und das Product würde erhöhte Bedeutung gewinnen, da sich ja eine Überführung von Picrotin in Picrotoxin annehmen liesse. Allerdings kann auch von den Vertretern der Formel $C_{15}H_{18}O_7$ dieser Schluss nicht gezogen werden, weil die Eigenschaften und die Zusammensetzung des direct aus Picrotoxin (Picrotoxinin) erhaltenen Benzoylproductes nicht mit denen des in Frage stehenden übereinstimmen, weil das Picrotoxin (neu) sich überhaupt ganz eigenthümlich gegen Benzoylchlorid verhält.

Trotzdem wird die Gleichung

$$C_{15}H_{18}O_7 + C_7H_5OCl = C_{15}H_{15}(C_7H_5O)O_6 + HCl + H_2O$$

aufgestellt und die Richtigkeit derselben, sowie die der Formel des Benzoylproductes auch dadurch zu beweisen gesucht, dass sich die durch die Analyse ermittelten Werthe für das letztere mit den anderen Picrotinformeln (und da Schmidt seine früheren definitiv aufgegeben hat, also wesentlich mit unserer) kaum ungezwungen in Einklang bringen lasse. Wir können diese Bemerkung nur auf einen Lapsus des Herrn Schmidt zurückführen, denn hoffentlich wird man folgende Gleichung ungezwungen gelten lassen können:

$$C_{25}H_{30}O_{12} + 3C_7H_5OCl = C_{25}H_{27}(C_7H_5O)_3O_{12} + 3HCl$$

Diese Formel eines dreifach benzoylirten Picrotins verlangt: C—66·2, H—5·0, was ganz vortrefflich mit den analytischen Werthen von Schmidt stimmt.

Paternó und Oglialoro haben früher ein Benzoylpicrotin beschrieben, das Schmidt nicht erhalten konnte. Wir haben keinen Grund, die positiven analytischen Daten der genannten Chemiker zu bezweifeln, und man kann sich wohl vorstellen, dass je nach Umständen bald ein höher bald ein niedriger benzoylirtes Product entsteht. Dass aber in dem einen Falle Wasser abgespalten werden sollte, in dem anderen nicht, erscheint kaum glaublich, und wenn es in beiden Fällen geschah, so hätten diese Differenzen in den ersten Zahlen von Paternó und Oglialoro einen Ausdruck finden müssen. Unsere Formel ist aber diejenige, welche beide Benzoylverbindungen erklärt, indem P. u. O. das zweifach, Sch. das dreifach substituirte Picrotin erhalten haben. Dies, mit den oben mitgetheilten Erwägungen zusammengehalten, scheint entschieden für unsere Ansicht zu sprechen.

Wie sehr die Erfahrungen, welche Herr Schmidt gesammelt hat, mit den Resultaten von Paternó und Oglialoro übereinstimmen, nachdem ein Zusammenhang zwischen Picrotoxin und Picrotin nicht erwiesen ist, die analytischen Daten nicht gut stimmen, eine ganz andere Benzoylverbindung des Picrotins entstand und die vollkommene Ungiftigkeit des Picrotins constatirt

werden musste, mag sich Jeder selber mit Zuhilfenahme der älteren Abhandlungen zurechtlegen.

Wir haben uns nun, wie wir hoffen, hinsichtlich des Vorwurfes unrichtige Angaben gemacht zu haben, gerechtfertigt; wir müssen vorläufig unsere Picrotinformel aufrecht halten und bezüglich der Streitfrage, ob das alte Picrotoxin ein Gemenge oder eine lose Verbindung sei, hervorheben, dass mindestens ebenso viele Gründe für die eine wie für die andere Ansicht sprechen. Jedenfalls aber scheint es aus den Analysendifferenzen erwiesen, dass das, was den verschiedenen Analytikern als „Picrotoxin" vorgelegen hat, ein Gemisch war.

Studien über Quercetin und seine Derivate.

Von Dr. **J. Herzig.**

I. Abhandlung.

(Aus dem Universitäts-Laboratorium des Prof. v. Barth.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 6. März 1884.)

So viel bisher auch über das Quercetin gearbeitet wurde, so ist doch über die eigentliche Constitution dieses interessanten, in der Natur so häufig vorkommenden Körpers nur sehr wenig bekannt. Zwar haben Hlasiwetz und Pfaundler[1] durch Schmelzen mit Kali einige gut krystallisirende Zersetzungsproducte bekommen, aber leider in so geringer Ausbeute, dass sie dieselben nicht genau studiren konnten. Als Endproducte der Schmelze erhielten sie Protocatechusäure und Phloroglucin, eine Reaction, die aber insoferne nicht viel zur Aufklärung der Constitution beitragen kann, als die Protocatechusäure sehr häufig und das Phloroglucin nicht gerade selten bei der Kalischmelze complicirter aromatischer Verbindungen auftreten. Wichtiger ist die Beobachtung derselben Forscher, dass sich bei der Reduction mittelst Natriumamalgams Phloroglucin und ein Körper bilde, der die Zusammensetzung des Alkohols der Protocatechusäure besitzt. Die Constitution dieser letzten Verbindung wird dadurch wahrscheinlich gemacht, dass sie in der Kalischmelze Protocatechusäure liefert. In neuerer Zeit haben Liebermann und Hamburger[2] durch Darstellung einiger Derivate des Quercitrins und Quercetins und durch quantitative Zersetzungsversuche des Quercitrins die Formel beider Verbindungen sicher festzustellen versucht. Sie haben für das Quercitrin die Formel $C_{36}H_{38}O_{20}$

---

[1] Ann. Ch. Pharm. 82. 197. 112. 96. Journ. prakt. Chem. 94. 65.

[2] Berl. Ber. 1879. S. 1178.

und für das Quercetin die Formel $C_{24}H_{16}O_{11}$ aus ihren Versuchen gefolgert. Für die eigentliche Constitution des Quercetins sind die dargestellten Derivate nicht von Belang bis auf das Diacetylproduct und das mit kohlensaurem Natrium dargestellte Salz des Quercetins, welches zwei Natriumatome enthält. Ohne mich auf die nochmalige Prüfung der Formel einzulassen, wollte ich durch eine genaue systematische Untersuchung des Quercetins dessen Constitution einigermassen aufklären und die Widersprüche, die zwischen den Beobachtungen der verschiedenen Forscher vorhanden waren, aufzulösen versuchen. Dabei glaubte ich tiefer gehende Reactionen, wie die Kalischmelze, für den Anfang vermeiden zu sollen, und erst später wollte ich auf die interessanten Körper von Hlasiwetz und Pfaundler zurückkommen. Das Ergebniss meiner dahin zielenden Versuche will ich im Folgenden mittheilen, muss aber vorher noch einen ziemlich unwesentlichen Umstand absolviren, nämlich den Wassergehalt des Quercetins.

Die Bestimmung des Wassergehalts des Quercetins hat bisher keine genügend übereinstimmende Zahlen geliefert. Nun haben aber Liebermann und Hamburger[1] schon erwähnt, dass alles Wasser erst bei 130° weggeht, ein Umstand, der bis dahin nicht genügend beachtet wurde. Mit Rücksicht darauf habe ich die Versuche wiederholt und habe, wie aus Folgendem erhellt, nicht schlecht stimmende Zahlen erhalten.

I. 0·6105 Gr. über Schwefelsäure getrockneter Substanz verloren bei 130° 0·0568 Gr. Wasser.

II. 0·7512 Gr. über Schwefelsäure getrockneter Substanz verloren bei 0·0715 Gr. Wasser.

In 100 Theilen	I	II	Berechnet für $C_{24}H_{16}O_{11}+3H_2O$
H_2O	9·30	9·51	10·09

Noch besser stimmen die Zahlen mit den für die Formel $C_{24}H_{16}O_{11}+3H_2O$ berechneten überein, wenn man folgendermassen verfährt. Das Quercetin wird in kohlensaurem Natrium gelöst in der Kälte mit Salzsäure ausgefällt, mit Äther ausge-

[1] l. c.

schüttelt und der Äther verdunsten gelassen. Drei so erhaltene von verschiedenen Darstellungen herstammende Producte gaben folgendes Resultat:

I. 0·3651 Gr. Substanz über Schwefelsäure getrocknet verloren 0·0350 Gr. Wasser.

II. 0·6093 Gr. Substanz über Schwefelsäure getrocknet verloren 0·0580 Gr. Wasser.

III. 0·6970 Gr. Substanz über Schwefelsäure getrocknet verloren 0·0688 Gr. Wasser.

In 100 Theilen	I	II	III	Berechnet für $C_{24}H_{16}O_{11}+3H_2O$
H_2O	9·59	9·52	9·87	10·09

Liebermann und Hamburger[1] haben, wie bereits erwähnt, ein Diacetylproduct des Quercetins dargestellt und haben daraus sowie aus dem Umstande, dass das Natriumsalz zwei Metallatome enthalte, den Schluss gezogen, dass zwei Hydroxyle im Quercetin enthalten sind. Da nun andererseits das Quercetinmolekül elf Sauerstoffatome enthält, so liegt die Frage sehr nahe, welche Rolle denn die übrigen neun Sauerstoffatome spielen. Diese Frage war namentlich mit Rücksicht auf die Beobachtungen von Hlasiwetz und Pfaundler bei der Kalischmelze und bei der Reduction mittelst Natriumamalgam von grosser Wichtigkeit.

Man könnte nun an die Gegenwart von Meth- oder Äthoxylgruppen im Quercetin denken. Rigaud[2] hat zwar Quercetin mit Salzsäure behandelt, gibt aber nicht an, ob er auf Chlormethyl geprüft hat. Ich habe nun den Versuch mit concentrirter Salzsäure bei 140—150° wiederholt und konnte beim Öffnen des Rohres kein Chlormethyl oder Chloraethyl nachweisen.

Ein gleiches negatives Resultat erhielt ich, als ich mit Salzsäure und Alkohol die etwa enthaltenen Carboxylgruppen ätherifiziren wollte. Da das Quercetin sich in kohlensauren Alkalien löst, könnte man ja neben den zwei durch das Acetylproduct nachgewiesenen Hydroxylgruppen auch zwei Carboxyle annehmen.

---

[1] l. c.

[2] Ann. Ch. Pharm. 90. S. 283.

Diesem negativen Resultat wohnt übrigens keine besondere Beweiskraft inne, da dieses Ätherificationsverfahren uns in der aromatischen Reihe sehr oft im Stiche lässt.

Unter diesen Umständen konnte man noch am ehesten von der Darstellung der Äthyl- oder Methylderivate des Quercetins Einsicht in die Function der Sauerstoffatome im Quercetin erwarten. Ausserdem liess sich hoffen, dass die Spaltung mit Kali beim vollständig äthylirten oder methylirten Quercetin viel glatter vor sich gehen würde und besser verfolgt werden könnte.

Von diesem Gesichtspunkte aus habe ich die Darstellung und das Studium der Äthyl- respective Methylderivate des Quercetins unternommen und will ich hier die Methode angeben, welche mir die relativ beste Ausbeute lieferte, obwohl dieselbe leider sehr viel zu wünschen übrig liess.

Hexäthylquercetin.

1 Mol. Quercetin wird in 4—5 Mol. alkoholischen Kaliumhydroxyds gelöst und dann mit der entsprechenden Menge Jodäthyl im Rohr auf 100° während 12 Stunden erhitzt. Nach dem Erkalten wurde der Alkohol und das überschüssige Jodäthyl abdestillirt und der Kolbeninhalt in Wasser eingetragen. Das ausgeschiedene Product wird abfiltrirt, gut gewaschen und getrocknet. Löst man dasselbe dann in Alkohol auf, so scheidet sich beim Erkalten ein in sehr schönen langen gelben Nadeln krystallisirender Körper aus, der in kaltem Alkohol ziemlich schwer löslich ist. Derselbe ist in Kali nicht löslich, hingegen enthält die Mutterlauge noch sehr viel von einem in Kali löslichen Product, welches mit weiteren Mengen Kali und Jodaethyl behandelt, wieder den schön krystallisirenden in Alkohol schwer löslichen Körper liefert.

Alles Quercetin auf diesem Wege quantitativ in die gut krystallisirende Verbindung überzuführen, ist mir nie gelungen. Es bilden sich vielmehr immer braune schmierige Massen, die nicht zum Krystallisiren gebracht werden konnten, während ein anderer Theil sich im Wasser auflöst. Bei den am besten gelungenen Operationen erhielt ich 50—55% vom angewandten Quercetin als Äthylproduct.

Bisweilen bildet sich so viel von der braunen, leicht löslichen schmierigen Masse, dass sie das Äthylproduct am Auskrystallisiren hindert. In solchen Fällen habe ich einen anderen Weg zur Reindarstellung dieser Verbindung eingeschlagen. Die concentrirte alkoholische Lösung des Reactionsproductes wurde mit Kali versetzt, wobei sich in der Kälte eine Kaliumverbindung des Äthylproductes ausschied, auf die ich später noch zu sprechen kommen werde. Dieselbe wurde durch Absaugen von der Mutterlauge getrennt, mit Alkohol gewaschen und getrocknet. In diesem Zustande stellt es das fast reine Äthylproduct dar, da die Kaliumverbindung sehr leicht zersetzlich ist und beim Waschen an Alkohol oder Wasser das gebundene Kaliumhydroxyd wieder abgibt. Zur grösseren Vorsicht trägt man dasselbe in Wasser ein, säuert an und filtrirt nochmals ab. Löst man die Verbindung jetzt in warmen Alkohol auf, so krystallisirt sie beim Erkalten in den für das Äthylproduct charakteristischen Formen.

Diese Verbindung erwies sich als vollkommen homogen, da ich dieselbe wiederholt aus Äthyl- und Methylalkohol umkrystallisirt habe, ohne dass sich der Schmelzpunkt wesentlich geändert hätte. Er liegt constant bei 120—122°.

Die Elementaranalyse dieser Verbindung ergab Zahlen, welche auf die Formel eines Hexäthylquercetins ziemlich gut stimmen.

I. 0·2596 Gr. Substanz bei 100° getrocknet gaben 0·6299 Gr. Kohlensäure und 0·1434 Gr. Wasser.

II. 0·2763 Gr. Substanz bei 100° getrocknet gaben 0·6758 Gr. Kohlensäure und 0·1583 Gr. Wasser.

III. 0·3012 Gr. Substanz bei 100° getrocknet gaben 0·7329 Gr. Kohlensäure und 0·1682 Gr. Wasser.

In 100 Theilen	I	II	III	Berechnet für $C_{24}H_{10}(C_2H_5)_6O_{11}$
C	66·17	66·70	66·36	66·67
H	6·13	6·36	6·20	6·15

Zur Orientirung will ich bemerken, dass der Eintritt einer Äthylgruppe in das Quercetinmolekül den Gehalt an Kohlenstoff um circa 1%, den Wasserstoffgehalt hingegen um 0·4 bis 0·5% erhöht.

Obwohl nun sechs Äthylgruppen eintreten, habe ich es trotzdem praktischer gefunden, ursprünglich mit nur 4—5 Mol. Kali einzuschliessen, da in diesem Falle die Ausbeute besser ist, als wie wenn man gleich mit 6 Mol. operirt.

Verhalten gegen Kali.

Das Verhalten des Äthylquercetins gegen alkoholisches Kali bei 100° hat es sehr unwahrscheinlich gemacht, dass dasselbe Carboxylgruppen enthalte. Man erhält nämlich, wenn man das Äthylquercetin selbst mit der sechsfachen Menge alkoholischen Kalis einige Stunden auf 100° erhitzt, nur die bereits oben bei der Darstellung erwähnte Kaliumverbindung, aus welcher sich das Äthylproduct sehr leicht unzersetzt wieder zurückgewinnen lässt. Man braucht dieselbe nur zu diesem Behufe aus Alkohol umzukrystallisiren oder mit Wasser zu waschen. Bei dieser so leichten Zersetzlichkeit kann man eigentlich nicht recht von einer Verbindung reden, vielmehr ist es wahrscheinlich, dass nur eine molekulare Anlagerung von Kaliumhydroxyd stattfinde.[1] Thatsache ist, dass das Product selbst bis 300° erhitzt werden kann ohne zu schmelzen und dass es intensiver gelb

---

[1] Dass sich zum Quercetinmolekül Metallhydroxyde sehr leicht addiren müssen, beweist das Verhalten desselben gegen Baryumhydroxyd. Ich habe mich bestrebt, Salze des Quercetins mit Baryum- oder Calciumhydroxyd darzustellen, aber leider ohne Erfolg, da die Niederschläge, so schön sie auch in der Flüssigkeit sein mögen, sich an der Luft sofort bräunen und nach einiger Zeit vollständig dunkel werden. Indirect konnte ich aber doch die Zusammensetzung oder besser den Baryumgehalt des Niederschlages ermitteln. Eine gewogene Menge Quercetin wurde mit einer gemessenen Menge einer genau titrirten Barytlösung versetzt und kurze Zeit auf dem Wasserbade am aufsteigenden Kühler unter Vorlage von Kalilauge erwärmt. Beim Erkalten setzt sich der Niederschlag ab, die überstehende Flüssigkeit wird filtrirt und in einem gemessenen Volum desselben wird das Baryum quantitativ bestimmt. Aus der Differenz des ursprünglich zugesetzten Baryums und des jetzt in Lösung vorhandenen Quantums desselben Metalls lässt sich der Gehalt des Niederschlages an Baryum berechnen. Ich erhielt so 85·6 respective 85·0% Ba. bei zwei Versuchen, ein Resultat, welches nur mit Hilfe der Addition von Baryumhydroxyd gedeutet werden kann. Es verlangt nämlich das Quercetin, in welchem 6 Wasserstoffatome durch Baryum ersetzt sind, nur einen Gehalt von 46% Baryum.

gefärbt ist, als das Äthylproduct selbst. Ich habe diesen Versuch mit Kali oft wiederholt und habe immer dasselbe Resultat erhalten, so dass an einen Beobachtungsfehler nicht zu denken ist. Diese Kaliumverbindung in die entsprechende Äthylverbindung überzuführen, wollte mir trotz aller Vorsicht nicht gelingen.

Ganz anders verläuft die Reaction, wenn man nur eine etwas höhere Temperatur anwendet. Erhitzt man nämlich das Hexäthylquercetin mit der 5 — 6fachen Menge alkoholischen Kalis im zugeschmolzenen Rohr auf 140—150°, so tritt eine vollständige Zersetzung ein. Die Einwirkung geht sehr glatt vor sich und der Röhreninhalt ist fast wasserhell. Würde man sämmtliche Producte, die sich bei dieser Gelegenheit bilden, sicher constatiren können, so wäre damit zur Aufklärung der Constitution des Quercetins ein grosser Schritt gethan. Bei der geringen Menge Substanz, die mir zur Verfügung stand, konnte ich aber leider vorläufig nur das eine Hauptzersetzungsproduct genau charakterisiren.

Der Röhreninhalt wurde in einen Kolben umgeleert, der Alkohol abdestillirt und dann mit Schwefelsäure angesäuert. Dabei scheidet sich ein fast weisser krystallinischer Körper aus, der aber bei genauer Betrachtung sich mit einer dickflüssigen schmierigen Substanz verunreinigt erweist. Die Flüssigkeit sammt Niederschlag wird mit Äther ausgeschüttelt, welcher fast alle gebildeten Producte aufnimmt. Der Rückstand aus dem Äther wird in Barythydrat gelöst und dann das überschüssige Baryum mit Kohlensäure ausgefällt. Dabei geht nur der weisse krystallinische Niederschlag als Baryumsalz in Lösung, während das oben erwähnte dickflüssige Product beim kohlensauren Baryum zurückbleibt. Säuert man daher das Filtrat an, so scheidet sich die weisse krystallinische Verbindung in fast reinem Zustande aus.

Zur weiteren Reinigung eignet sich am besten das Umkrystallisiren aus Alkohol, in welchem sie in der Kälte nicht gar leicht löslich ist. Aus warmem Alkohol scheidet sich dieselbe in schönen büschelförmig gruppirten silberglänzenden langen Nadeln aus. Dieselben zeigten bei wiederholter fractionirter Krystallisation immer den constanten Schmelzpunkt 165—166° (uncorr.) und erstarren beim Erkalten wieder krystallinisch.

Die Substanz enthält kein Krystallwasser und die Elementaranalyse derselben ergab folgendes Resultat:

I. 0·2892 Gr. Substanz bei 100° getrocknet gaben 0·6646 Gr. Kohlensäure und 0·1794 Gr. Wasser.

II. 0·2709 Gr. Substanz bei 100° getrocknet gaben 0·6192 Gr. Kohlensäure und 0·1653 Gr. Wasser.

III. 0·2534 Gr. Substanz bei 100° getrocknet gaben 0·5822 Gr. Kohlensäure und 0·1528 Gr. Wasser.

In 100 Theilen	I	II	III	Berechnet für $C_6H_3(C_2H_5)_2O_2COOH$
C	62·64	62·33	62·62	62·85
H	6·89	6·77	6·70	6·67

Obige Zahlen stimmen sehr gut mit den theoretisch für eine Diaethylprotocatechusäure geforderten überein, trotzdem habe ich zur Controle noch einige Salze dargestellt.

Baryumsalz. Dasselbe wurde mit Barythydrat und Ausfällen des Überschusses mittelst Kohlensäure dargestellt. Es krystallisirt in sehr schönen langen Nadeln, welche an der Luft verwittern und daher Krystallwasser enthalten. Die Bestimmung des Krystallwassers bietet einige Schwierigkeiten, sei es weil die Krystalle sehr schnell verwittern oder weil sie je nach den Umständen mit verschiedenem Gehalt krystallisiren. In zwei Fällen, wo sehr schön ausgebildete homogene Krystalle vorlagen, erhielt ich folgendes übereinstimmendes Resultat:

I. 0·4305 Gr. Substanz verloren bei 100—105° 0·0715 Gr. Wasser.
II. 0·3906 „ „ „ „ 0·0652 Gr. Wasser.

In 100 Theilen	I	II	Berechnet für $C_{11}H_{13}baO_4+3H_2O$
H_2O	16·58	16·70	16·28

Die Metallbestimmung lieferte folgende analytische Daten:

I. 0·3787 Gr. Substanz gaben 0·1587 Gr. schwefelsaures Baryum
II. 0·2954 „ „ „ 0·1237 „ „ „

In 100 Theilen	I	II	Berechnet für $C_{11}H_{13}baO_4$
Ba	24·63	24·72	24·68

Calciumsalz. Wie das Baryumsalz dargestellt ist es sehr leicht löslich in Wasser und krystallisirt in kleinen weissen Nädelchen. Bei der geringen Menge Substanz und der leichten Löslichkeit musste ich auf eine Krystallwasserbestimmung verzichten.

Die Metallbestimmung ergab folgendes Resultat:

0·3663 Gr. Substanz gaben bei 100° getrocknet 0·1088 Gr. Gyps.

In 100 Theilen	Gefunden	Berechnet für $C_{11}H_{13}caO_4$
Ca	8.73	8·73

Natriumsalz. Die Zusammensetzung dieses Salzes wurde durch Titration mit einer Natronlauge von bekanntem Gehalte ermittelt.

I. 0·3495 Gr. bei 100° getrockneter Säure verlangten zur vollständigen Neutralisation 10·5 CC einer Lauge, welche 0·00346 Gr. Natrium per CC enthielt.

II. 0·2726 Gr. bei 100° getrockneter Säure verlangten 8·2 CC derselben Lauge zur Neutralisation.

Hieraus berechnet sich der Gehalt des Natriumsalzes an Natrium

in 100 Theilen zu	I	II	Berechnet für $C_{11}H_{13}NaO_4$
Na	10·42	10·39	9.91

Wie aus Vorigem ersichtlich, stimmen alle Eigenschaften und die analytischen Daten auf Diäthylprotocatechusäure bis auf den Schmelzpunkt, der bei 149° angegeben wurde, während ich ihn bei 165—166° gefunden habe. Zur vollständigen Identificirung musste ich mir daher diese Verbindung aus der Protocatechusäure nach der Vorschrift von Kölle[1] darstellen. Kölle erhitzt Protocatechusäure mit 2 Molekül alkoholischen Kalis und Jodäthyl im Rohr auf 120—130°, destillirt dann den Alkohol ab, säuert an und reinigt die ausfallende Säure durch Umkrystallisiren aus Alkohol und zuletzt aus Wasser. Ich habe mich nun sehr bald überzeugt, dass man im Kleinen auf diesem Wege zu keinem guten Resultat gelangen kann. Es bilden sich nämlich braune schmierige Producte, die beim Ansäuern mit ausfallen

---

[1] Ann. Ch. Pharm. 159. S. 245.

und sich dann nur äusserst schwierig durch Umkrystallisiren allein entfernen lassen. Man kann sich aber sehr leicht die Säure rein verschaffen, wenn man die Verhältnisse so wählt, dass sich der Äthyläther der Diäthylprotocatechusäure bilden kann. Der Röhreninhalt wird dann nach dem Verjagen des Alkohols nicht angesäuert sondern im Gegentheil schwach alkalisch gemacht, und die alkalische Flüssigkeit mit Äther ausgeschüttelt. Es bleiben dann die braunen Producte in der alkalischen Flüssigkeit, während die ätherische Lösung den Äthyläther der gesuchten Säure enthält. Er wurde noch mehrmals aus absolutem Alkohol umkrystallisirt, um den Schmelzpunkt dieser bisher noch nicht dargestellten Verbindung sicher bestimmen zu können. Die Substanz schmilzt constant bei 56° (uncorr.)

Der Äther wurde dann verseift, die Lösung angesäuert und ausgeschüttelt. Die so erhaltene Säure schmilzt constant bei 165—166° (unc.), also genau bei derselben Temperatur, wie das aus dem Äthylquercetin erhaltene Zersetzungsproduct. Dass hier aber in der That die Diäthylprotocatechusäure vorlag, beweist folgende Elementaranalyse:

0·2105 Gr. Substanz bei 100° getrocknet gaben 0·4852 Gr. Kohlensäure und 0·1303 Gr. Wasser.

In 100 Theilen	Gefunden	Berechnet für $C_{11}H_{14}O_4$
C	62·96	62·85
H	6·87	6·67

Ist dadurch die Identität beider Körper erwiesen, so habe ich noch ausserdem aus dem Rest der Diäthylprotocatechusäure aus Hexaethylquercetin den Äthyläther dargestellt, um den Schmelzpunkt bestimmen zu können. Er liegt genau bei derselben Temperatur wie beim Äthyläther der aus Protocatechusäure dargestellten Diäthylsäure, nämlich bei 56—57°. (uncorr.)

Die weiteren Zersetzungsproducte genau zu charakterisiren, war mir bisher wegen Mangels an Material nicht möglich. Doch kann ich schon heute sagen, dass sie mit Salzsäure die Phloroglucinreaction liefern. Da sie nun andererseits sich in Kali lösen, so liegt hier vielleicht neben anderen Verbindungen auch ein Mono- oder Diäthylphloroglucin vor. Jedenfalls werde ich

noch darauf zurückkommen, da es mir wichtig erscheint, alle bei dieser glatten und anscheinend quantitativen Zersetzung auftretenden Producte kennen zu lernen.

Was die Ausbeute betrifft, so ist darüber Folgendes zu bemerken: Bei zwei quantitativen Versuchen nahm der Äther 90, respective 92% der Substanz als Reactionsproducte auf. Hiebei ist zu erwähnen, dass der ätherische Rückstand bei 100° nicht absolut constant war, ein Umstand, der auf die Anwesenheit einer flüchtigen Verbindung hinzudeuten scheint. Durch Überführen ins Baryumsalz konnte ich 53, respective 57% einer rein weissen, bei 164—166° (uncorr.) schmelzenden Diäthylprotocatechusäure erhalten. Nach dieser Ausbeute zu schliessen, müssten sich von einem Molekül Hexäthylquercetin 2 Moleküle Diäthylprotocatechusäure abspalten. Hexaethylquercetin verlangt für 1 Molekül Diäthylprotocatechusäure 32·4%, für 2 Moleküle derselben Säure 63·2% Ausbeute. Im Quercetin selbst müssten daher zwei Protocatechusäurereste als präformirt angenommen werden. Ich sage Reste, weil das Verhalten des Äthylquercetins gegen überschüssiges Kali bei 100° es sehr unwahrscheinlich macht, dass im Quercetin Carboxyle enthalten sind.

So sehr auch die Analysen des Äthylderivates auf die Formel eines Hexäthylquercetins stimmen mochten, so sehr auch die Verbindung die Farbe, das gesammte Verhalten des Quercetins gegen Reagentien behielt, so musste ich mir angesichts der nichts weniger als quantitativen Ausbeute doch die Möglichkeit vor Augen halten, dass man es hier mit keinem eigentlichen Derivate des Quercetins selbst mehr zu thun habe. Versuche mittelst Salzsäure aus Äthylquercetin wieder Quercetin zu erhalten, gaben bei der geringen Menge Substanz, die mir zu Gebote stand, kein absolut sicheres Resultat. Ich erhielt zwar eine gelbe, in kaustischen und kohlensauren Alkalien lösliche Substanz, mit Eigenschaften, welche denen des Quercetins sehr ähnlich waren, allein eine zur Analyse nöthige Menge der reinen Verbindung konnte ich nicht erhalten, da das Reactionsproduct sehr stark gefärbt war und sich sehr schwer reinigen liess. Da mir die absolute Sicherheit zu erlangen nicht möglich war, so wollte ich wenigstens die Wahrscheinlichkeit für diese Formel durch die Darstellung des entsprechenden Methylderivates

erhöhen. Zugleich hoffte ich möglicherweise eine bessere Ausbeute an Methylproduct erzielen zu können. Ich bemerke gleich hier, dass es mir zwar gelungen ist, ein Hexamethylquercetin darzustellen, dass aber die Ausbeute noch schlechter ist, als beim entsprechenden Äthylderivat.

Hexamethylquercetin.

Die Darstellung ist genau wie beim Äthylquercetin. Auch hier eignet sich zur Reindarstellung die additionelle, sehr leicht zersetzliche Kaliumverbindung, die abgesaugt, gewaschen und zersetzt das fast reine Hexamethylquercetin liefert. Ausserdem habe ich hier noch eine andere Reinigungsmethode mit Erfolg angewendet. Das Reactionsproduct wird trocken in Benzol aufgelöst, wobei eine braune schmierige Masse ungelöst zurückbleibt das Benzol wird abdestillirt und der Destillationsrückstand mit Alkohol versetzt stehen gelassen. Es krystallisirt dann das Methylproduct in fast reinem Zustande nach einiger Zeit aus. Zum Umkrystallisiren eignet sich am besten der Alkohol, in welchem die Verbindung sehr schwer löslich ist. Sie krystallisirt daraus in schönen langen goldglänzenden Nadeln, die kein Krystallwasser enthalten. Der Schmelzpunkt wurde bei verschiedenen Darstellungen constant bei 156—157° (uncorr.) gefunden. Die Elementaranalyse ergab folgendes Resultat:

I. 0·2337 Gr. Substanz bei 100° getrocknet gaben 0.5456 Gr. Kohlensäure und 0·1028 Gr. Wasser.

II. 0·2763 Gr. Substanz bei 100° getrocknet gaben 0·6482 Gr. Kohlensäure und 0·1250 Gr. Wasser.

In 100 Theilen	I	II	Berechnet für $C_{24}H_{10}O_{11}(CH_3)_6$
C	63·67	63·76	63·83
H	4·88	4·98	4·96

Verhalten gegen Kali.

Bei 100° mit der 5—6fachen Menge alkoholischen Kalis behandelt, liefert die Verbindung eine ganz ähnliche, ungeheuer leicht zersetzliche Kaliumverbindung wie das Hexäthylquercetin. Bei höherer Temperatur tritt eine vollkommen glatte Zersetzung

ein, als deren Hauptproduct vorläufig nur die Dimethylprotocatechusäure nachgewiesen werden konnte. Dieselbe wurde an ihren Eigenschaften und zwar ganz besonders am Schmelzpunkt der bei 180° lag, erkannt. Auch hier ist die Ausbeute derart, dass man annehmen muss, es hätten sich von einem Mol. Hexamethylquercetin zwei Mol. Dimethylprotocatechusäure abgespalten. Der Rest liefert auch hier mit Salzsäure behandelt die Phloroglucinreaction.

Durch den vollständigen Parallelismus der Methyl- und Äthyl-Verbindung war wohl die Wahrscheinlichkeit für die Auffassung dieser Verbindungen als Derivate des noch unzersetzten Quercetins grösser geworden, aber der sichere Beweis dafür musste erst erbracht werden. Dieser Auffassung trat ganz besonders das bereits erwähnte, von Liebermann und Hamburger[1] dargestellte Diacetylproduct des Quercetins entgegen, weil diese Verbindung nach einer Methode dargestellt wurde, welche bis jetzt die höchstmöglichen acetylirten Producte lieferte. Andererseits zeigt das gesammte Verhalten des Quercetins in der Kalischmelze und bei der Reduction mittelst Natriumamalgam, dass es mehr als zwei Hydroxyle enthalten muss. Jedenfalls lag hier ein Widerspruch vor, der absolut gelöst werden musste.

Die Notiz von Liebermann und Hamburger[1] über das Acetylquercetin ist ganz kurz und will ich sie hier wortgetreu citiren.

„Acetylquercetin $C_{24}H_{14}O_{11}$ $(C_2H_3O)_2$. Dasselbe wurde sowohl seines grösseren Krystallisationsvermögens halber, als zur Feststellung der im Quercetin enthaltenen Hydroxylzahl dargestellt. Es entsteht sehr leicht beim Kochen von Quercetin mit Essigsäureanhydrid und essigsaurem Natron. Aus Alkohol krystallisirt es in schönen weissen Nadeln, welche bei 196—198° schmelzen.

	Gefunden		Berechnet
C	59·31	59·41	59·57
	3·88	3·80	3·55

[1] l. c.

„Die Zahl der Hydroxyle, welche die Analyse nicht erkennen lässt, konnte sehr leicht nach dem Verfahren von H. Schiff ermittelt werden. Gefunden 19·34 pCt. pyrophosphorsaure Magnesia; für zwei Acetyle berechnet 19·68 pCt."

Das von mir dargestellte Äthylderivat sowohl, als auch das Methylderivat zeigten beide noch die gelbe Farbe des Quercetins, während das hier beschriebene Acetylderivat in weissen Nadeln krystallisiren soll. Andererseits ist in dieser Notiz weder von der Ausbeute die Rede, noch wird erwähnt, ob das Verseifungsproduct wirklich noch Quercetin ist. Mit Rücksicht auf diese Umstände kam ich zu folgendem Schluss: Entweder das weisse Liebermann'sche Acetylproduct ist kein Derivat des Quercetins mehr, oder es ist kein Acetylproduct im eigentlichen Sinne und verdankt seine Entstehung einer anderen Reaction und nicht der Ersetzung eines Hydroxylwasserstoffes durch die Acetylgruppe. Ist Ersteres richtig, so darf das Verseifungsproduct kein Quercetin mehr sein, für den Fall aber, als letztere Vermuthung der Wahrheit entspräche, müssten sowohl das Hexäthyl- als auch das Hexamethylderivat noch immer die Eigenschaft besitzen mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat weisse Acetylderivate mit zwei Acetylgruppen zu liefern. Dieser letzte Schluss ist sogar ganz unabhängig davon, ob die von mir dargestellten Verbindungen wirkliche Derivate des Quercetins sind oder nicht. Denn hier handelt es sich ja nur um den Atomencomplex des Quercetins, welcher die gelbe Farbe verursacht und Liebermann das weisse Acetylproduct lieferte. Dieser Complex ist aber jedenfalls in den von mir dargestellten Producten erhalten geblieben, da sie ja beide noch die gelbe Farbe des Quercetins zeigen.

Zur Aufklärung des ersten Punktes habe ich den Acetylirungsversuch von Liebermann wiederholt und werde ich auf das Acetylproduct noch im Laufe dieser Arbeit zurückkommen. Hier will ich nur vorläufig bemerken, dass die Ausbeute eine fast quantitative ist und dass das Acetylproduct sich mit Alkalien sofort gelb färbt und unzweifelhaft Quercetin liefert. Es ist also sicher ein Derivat des noch vollkommen intacten Quercetins. Erwies sich nun meine Vermuthung, dass das Liebermann'sche Acetylproduct kein Derivat des unzersetzten Quercetins ist, als

den Thatsachen nicht entsprechend, so konnte ich mich andererseits von der Wahrheit des aus dieser Eventualität gezogenen Schlusses sehr bald überzeugen. Das Hexamethyl- sowie auch das Hexäthylquercetin liefern nämlich in der That, mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat behandelt, weisse Acetylproducte, welche nach der Analyse und Acetylbestimmung sicher zwei Acetylgruppen enthalten.

Diacetylhexamethylquercetin.

Dasselbe entsteht aus dem Hexamethylproduct, wenn man es mit 8—10 Theilen Essigsäureanhydrid und etwas Natriumacetat 3—4 Stunden kocht. Der Kolbeninhalt wird in Wasser eingetragen, die ausgeschiedene Substanz abfiltrirt, an der Luft getrocknet und dann aus absolutem Alkohol umkrystallisirt. Der Farbenwandel ist hier vielleicht noch auffallender als beim Quercetin selbst, weil das Hexamethylquercetin noch intensiver gelb gefärbt ist. Das Diacetylhexamethylquercetin ist in kaltem absoluten Alkohol schwer löslich, krystallisirt aus demselben in schönen, vollkommen weissen silberglänzenden Nadeln, die denen des Acetylquercetins zum Verwechseln ähnlich sehen. Der Schmelzpunkt wurde bei 167—169° (uncorr.) beobachtet. Die Elementaranalyse ergab folgendes Resultat:

0·3417 Gr. Substanz bei 100° getrocknet, gaben 0·7866 Gr. Kohlensäure und 0·1507 Gr. Wasser.

In 100 Theilen	Gefunden	Berechnet für $C_{24}H_8O_{11}(CH_3)_6(C_2H_3O)_2$
C	62·68	62·96
H	4·90	4·93

Ein quantitativer Verseifungsversuch mittelst Barythydrat ergab folgendes Resultat:

1·1743 Gr. bei 100° getrockneter Substanz wurde am Rückflusskühler mit 5 Gr. ganz reinen Barythydrats 5—6 Stunden gekocht. Der entstandene Niederschlag wurde abfiltrirt und im Filtrat das überschüssige Baryumhydrat mit Kohlensäure ausgefällt. Das Filtrat vom kohlensauren Baryum wurde abgedampft, mit Wasser wieder aufgenommen, filtrirt, gut gewaschen und im

Filtrat das Baryum mit Schwefelsäure gefällt und quantitativ bestimmt. Ich erhielt so 0·3981 Gr. schwefelsaures Baryum.

Da die Barytlösung längere Zeit in einem Glasgefässe aufbewahrt war und die Verseifung in einem Glaskolben vor sich ging, musste ich wegen des Alkalis, welches einen Theil der Essigsäure neutralisiren könnte, eine Correctur anbringen. Zu diesem Behufe habe ich das Filtrat vom schwefelsaurem Baryum in einer Platinschale eingedampft, die Schwefelsäure vollkommen weggeraucht und zuletzt noch den Rückstand mit reinem kohlensauren Ammon bis zur Constanz des Gewichtes behandelt. Der Rückstand wurde mit Wasser aufgenommen, von der Kieselsäure abfiltrirt, gut gewaschen und im Filtrat die Schwefelsäure mit Chlorbaryum gefällt und quantitativ bestimmt. Ich erhielt so 0·0350 Gr. schwefelsaures Baryum, daher mit der obigen Menge 0·4331 Gr. Es berechnet sich hieraus der Gehalt an Essigsäure:

Gefunden	Berechnet für 2 Mol. Essigsäure
18·9	18·5

Der erste Barytniederschlag, welcher das Verseifungsproduct enthalten musste, wurde angesäuert, der Niederschlag abfiltrirt und gut gewaschen. Derselbe wurde in der Wärme in Alkohol gelöst, aus welchem beim Erkalten das Hexamethylquercetin fast vollständig in den für dasselbe charakteristischen Formen auskrystallisirte. Der Schmelzpunkt der Krystalle wurde bei 154—156° (uncorr.) gefunden, so dass kein Zweifel obwalten kann, dass hier wirklich die ursprüngliche Verbindung wieder gewonnen wurde. Die Menge derselben betrug 84·7%, während theoretisch 87% Hexamethylquercetin gefordert wird.

Diacetylhexäthylquercetin.

Wegen Mangels an Material habe ich die Sache hier nicht ausführlich verfolgt. Constatiren konnte ich aber jedenfalls, dass auch hier unter denselben Bedingungen die Bildung eines weissen Körpers vor sich geht, der verseift das ursprüngliche Hexäthylquercetin wieder zurückliefert.

Hiemit war es sehr wahrscheinlich gemacht, dass die zwei Acetylgruppen, welche Liebermann im Acetylquercetin nach-

gewiesen hat, nicht den Wasserstoff bereits vorhandener Hydroxylgruppen ersetzen, sondern dass sie unter Einwirkung des Natriumacetats und des Essigsäureanhydrids in die Verbindung eintreten, ohne dass ihnen Hydroxylegruppen entsprechen. So seltsam dies auch klingen mag, so sind doch derlei Fälle bekannt und beschrieben. Über die Natur des Atomcomplexes, welcher die Hydroxylgruppen liefert, will ich mich vorläufig nicht aussprechen, da die Versuche, welche darüber Aufklärung bringen sollen, noch nicht beendet sind. Ohne aber den späteren Resultaten vorzugreifen, will ich nur als Beispiel die Beobachtung von Sarauw[1] und Buschka[2] anführen, dass das Chinon mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat behandelt, Diacetylhydrochinon liefert. Buschka[3] hat auch beobachtet, dass das Gallein ebenfalls zwei Acetylgruppen mehr aufnimmt, als seinen freien Hydroxylen entspricht. Es ist dies ein Umstand, der verleiten könnte, beim Quercetin mutatis mutandis eine ähnliche Bindungsweise anzunehmen, wie bei den Phtaleinen. Diese Annahme hat bei den nahen Beziehungen derselben zu den natürlichen Farbstoffen, welche Baeyer wiederholt hervorgehoben hat, a priori sehr viel für sich, doch sollen darüber erst weitere Versuche entscheiden.

Indessen ist damit noch nicht erklärt, warum bei dieser Reaction, welche doch sonst so gute Resultate liefert, nicht auch hier die von den Äthyl- und Methylderivaten angezeigten sechs Hydroxylgruppen ersetzt werden. Dieser merkwürdige Umstand wurde erst durch eine sorgfältige Untersuchung des Acetylproductes, welches ich bei der Wiederholung des Versuches von Liebermann erhalten hatte, aufgeklärt. Dieselbe zeigte nämlich, dass das von mir erhaltene Product kein Diacetyl-, sondern ein Octacetylderivat des Quercetins war.

Ich erhielt dabei einen Körper, der sehr schwer in Alkohol löslich war und der aus demselben in weissen glänzenden Nadeln genau so krystallisirt, wie es Liebermann und Hamburger von ihrer Verbindung beschreiben. Den Schmelzpunkt fand ich bei verschiedenen Darstellungen und Fractionen con-

[1] Ann. Ch. Pharm. 209. S. 129. Berl. Ber. XII. 680.

[2] Berl. Ber. 14. S. 1327.

[3] l. c.

stant bei 189—191° (unc.), also um 5° tiefer als die bereits wiederholt genannten Forscher, welche 196—198° angeben.

Dieser kleinen Differenz im Schmelzpunkt würde ich weiter gar keine Wichtigkeit beigelegt haben, wenn ich nicht bei der Elementaranalyse zweier, von verschiedenen Darstellungen herrührender Präparate eine constante Differenz von 0·8% im Kohlenstoffgehalt erhalten hätte.

I. 0·2688 Gr. Substanz bei 100° getrocknet gaben 0·5755 Gr. Kohlensäure und 0·0911 Gr. Wasser.

II. 0·2991 Gr. Substanz bei 100° getrocknet gaben 0·6446 Gr. Kohlensäure und 0·1036 Gr. Wasser.

In 100 Theilen	I	II	Mittel	Mittel v. Lieb. Hamb.
C	58·39	58·77	58·58	59·36
H	3·75	3·84	3·79	3·84

Im Grunde ist auch diese Differenz nicht gar so bedeutend, dass man eine andere Verbindung vermuthen könnte. Hier in diesem speciellen Falle aber liegen innerhalb dieser Zahlendifferenz die von der Theorie geforderten Werthe für ein Di- und ein Octacetylproduct, wie aus folgender Zusammenstellung zu ersehen ist.

	Mittel aus meinen Zahlen	Mittel v. Lieb. Hamb.
C	58·58	59·36
H	3·75	3·84
	$C_{24}H_8(C_2H_3O)_8O_{11}$	$C_{24}H_{14}(C_2H_3O)_2O_{11}$
C	58·82	59·57
H	3·91	3·55

Immerhin wäre es trotzdem sehr gewagt, auf Grund dieser Analysen etwas Bestimmtes über das von mir erhaltene Acetylproduct aussagen zu wollen, und so musste ich es denn versuchen, nach irgend einer Methode die Anzahl der Acetylgruppen direct zu bestimmen. Nach meinen Erfahrungen über das Verhalten des Quercetins gegen Alkalien, namentlich bei Gegenwart von Luft, schien mir eine directe Acetylbestimmung mittelst Barythydrat oder Magnesia kein genügend sicheres Resultat zu versprechen. Ich habe daher folgendes Verfahren

eingeschlagen, von dem ich glaube, dass es die wenigsten Fehlerquellen besitzt und dass es für diesen Fall am geeignetsten ist.

Das Acetylproduct wurde mit sehr verdünnter Kalilauge verseift, die kalische Lösung in der Kälte mit Phosphorsäure angesäuert, das ausgeschiedene Quercetin abfiltrirt und gut gewaschen. Das Filtrat wurde in eine Retorte umgefüllt und dann die Essigsäure unter öfterer Erneuerung des Wassers so lang abdestillirt, bis das Destillat absolut keine saure Reaction mehr lieferte. Es ist dies eine sehr langwierige Operation, die aber doch schliesslich zu einem ziemlich befriedigenden Resultat geführt hat. Anfangs destillirte ich über freiem Feuer, zuletzt aber im Ölbad, wobei ich die Temperatur auf 140—150° steigerte. Hiebei muss ich bemerken, dass beim Apparat Korke vermieden wurden, um das Aufsaugen von Essigsäure zu verhindern; alle Verbindungen und Verschlüsse sind durch Kautschuk bewerkstelligt worden. Das Destillat wurde in einer Platinschale unter Zusatz von Baryt concentrirt, das überschüssige Baryum mittelst Kohlensäure ausgefällt, das Filtrat vom kohlensauren Baryum ganz abgedampft, mit Wasser wieder aufgenommen, filtrirt, gut gewaschen und dann schliesslich das Baryum mittelst Schwefelsäure gefällt und quantitativ bestimmt.

Das Filtrat vom Quercetin, welches destillirt werden sollte, besass eine gelbliche Farbe, enthielt also noch etwas Quercetin und ausserdem noch Zersetzungsproducte desselben. Diese Fehlerquelle wurde aber zum allergrössten Theil durch das Destilliren eliminirt, aber nur zum allergrössten Theil, nicht vollständig. Die letzten Tropfen der überdestillirenden Flüssigkeit zeigten nämlich einen schwachen Stich ins Gelbliche, so dass also auch eine Spur flüchtiger Zersetzungsproducte vorhanden sein musste.

Zwei derart behandelte Präparate von verschiedener Darstellung ergaben folgendes Resultat:

I. 3·1665 Gr. bei 100° getrockneter Substanz gaben 3·6832 Gr. schwefelsaures Baryum.

II. 2·5990 Gr. bei 100° getrockneter Substanz gaben 2·9427 Gr. schwefelsaures Baryum.

In 100 Theilen	I	II	$C_{24}H_{14}O_{11}(C_2H_3O)_2$	$C_{24}H_8O_{11}(C_2H_3O)_8$
Essigsäure	59·9	58·3	21·1	58·8

Da Liebermann und Hamburger[1] nicht die Verhältnisse angeben, in welchen die Reagentien angewendet wurden, glaubte ich schliessen zu sollen, dass dieselben in diesem Falle irrelevant sind. Nachträglich stiegen mir angesichts dieser Differenz erst Bedenken auf, und so habe ich denn bei einem neuen Versuche in Ermanglung einer directen Angabe, mich an die Vorschrift von Liebermann in seiner Arbeit über das Rhamnetin[2] gehalten, weil er schon dort erwähnt, dass diese Acetylirungsmethode auch beim Quercetin ein befriedigendes Resultat liefert. Allein auch so erhielt ich nur das bei 189—192° (uncorr.) schmelzende acht Acetylgruppen enthaltende Product. Der Verseifungsversuch II ist mit einer Substanz vorgenommen worden, welche genau nach dieser Vorschrift erhalten wurde.

Auch das Verhalten meines Acetylproductes gegen Alkohol von 90% habe ich untersucht, da es immerhin möglich war, dass die bereits oft genannten Autoren durch das häufige Umkrystallisiren aus Alkohol einige Acetylgruppen eliminirt hätten. Dies ist nun höchst unwahrscheinlich, da mein Product nach dreimaligem Umkrystallisiren sich gar nicht geändert hatte.

Schliesslich habe ich noch die Verseifung mit Magnesia nach Schiff[3] wiederholt. Dabei zeigte es sich, wie ich vorausgesehen, dass das Quercetin, wenn auch nur zum kleinsten Theil, bereits zersetzt war. Die abfiltrirte Flüssigkeit zeigte eine gelbbraune Farbe und ergab die Magnesiumbestimmung ein Plus von 8·5 Essigsäure über die theoretisch für ein Octacetylproduct erforderlichen Zahlen (Gef. 67·3% Ber. 58·8%.)

Ein Verseifungsversuch mit Barythydrat, genau so wie ich es beim Diacetylhexamethylquercetin oben beschrieben habe, ergab 64·4% Essigsäure. (Berechnet 58·8%.) Auch hier zeigte die stark gelbe Farbe des Filtrats an, dass bereits Zersetzungsproducte des Quercetins mit der Essigsäure in Lösung gegangen sind.

Ich kann also mit Bestimmtheit nur behaupten, dass mein Acetylproduct sich von der Verbindung Liebermanns da-

---

[1] l. c.

[2] Berl. Ber. 1878, S. 1619.

[3] Berl Ber. 1879, S. 1531.

durch unterscheidet, dass es sicher acht Acetylgruppen enthält. Zur grösseren Sicherheit gedenke ich auch die Darstellung des Dibromdiacetylquercetins und des Tetrabromdiacetylquercetins nach Liebermann zu wiederholen. Hier müsste sich nämlich nicht nur bei der Acetylbestimmung, sondern schon beim Bromgehalt eine bedeutende Zahlendifferenz ergeben.

Die Thatsache, dass das Quercetin auch ein Octacetylderivat liefern kann, stimmt sehr gut mit den von mir dargestellten, oben beschriebenen Derivaten überein. Dieselben enthalten ja sechs Wasserstoffe durch die Äthyl-, respective Methylgruppe ersetzt und besitzen ausserdem nachgewiesenermassen die Eigenschaft, unter Verlust der gelben Farbe Diacetylproducte zu liefern. Da nun aber bestimmt behauptet werden kann, dass das Acetylproduct ein directes Derivat des Quercetins ist, so ist durch die vollständige Übereinstimmung aller Umstände die Wahrscheinlichkeit, dass das Hexäthyl- und Hexamethylproduct ebenfalls direct vom unzersetzten Quercetin deriviren, nahezu zur Gewissheit geworden. Hieraus folgt nun als Consequenz:

1. Dass das Quercetin mindestens sechs freie Hydroxyle besitze,

2. dass das Quercetin zweimal den Rest der Protocatechusäure präformirt enthalte.

Es sind uns aber noch zwei andere charakteristische Eigenschaften des Quercetins bekannt worden, über deren eigentliche Ursache ich mich heute noch nicht bestimmt äussern kann. Ich meine damit das Verhalten gegen Essigsäureanhydrid und Natriumacetat, bei welcher Gelegenheit zwei Acetyle in die Verbindung eingehen, denen im Quercetin keine freien Hydroxyle entsprechen und die Einwirkung von alkoholischem Kali, welcher das Carboxyl der Protocatechusäure seine Entstehung verdankt.

Von den anderen Versuchen, die theilweise bereits in Angriff genommen sind, kann ich nicht viel mittheilen, da sie noch zu keinem Abschluss gelangt sind.

Von Oxydationsversuchen habe ich bis jetzt die mittelst Sauerstoff in alkalischer Lösung und mittelst chlorsauren Kalis

und Salzsäure mit positivem leicht fassbaren Resultat vorgenommen. In beiden Fällen wurde bis jetzt nur Protocatechusäure constatirt. Andere Oxydationsmittel lieferten meist unkrystallisirbare Producte, doch werde ich auf dieselben noch zurückkommen.

Wichtiger scheinen mir noch immerhin Reductionsversuche. Die Wiederholung der Reduction von Hlasiwetz und Pfaundler ist bereits im Gange. Ich gedenke aber noch andere Reductionsmittel in dieser Richtung zu versuchen.

Schliesslich möchte ich an die geehrten Fachgenossen das wohl nicht unberechtigte Ersuchen richten, mir dieses Arbeitsgebiet für einige Zeit zu überlassen, da die Arbeit wegen Kostbarkeit des Ausgangsproductes, ganz besonders aber wegen der Schwierigkeit des Themas, nur langsam fortschreiten kann.

Beiträge zur Histochemie der Pflanze.

Von **Alexander Rosoll.**

(Arbeiten des pflanzenphysiol. Institutes der Wiener Universität XXVII.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 6. März 1884.)

Die Zahl der chemischen Individuen, welche die Pflanze in ihrem Gewebe erzeugt, ist überaus gross. Mehr als tausend dieser Verbindungen sind auf makrochemischem Wege aus der Pflanze bereits dargestellt worden, und noch immer liefert fast jede gut ausgeführte Analyse einer sonst noch nicht untersuchten Pflanze neue, nicht gekannte Producte. Ist nun auch eine nicht geringe Anzahl dieser Substanzen eingehend untersucht worden, so ist man doch in den meisten Fällen bis zur Gegenwart nicht im Stande, dieselben mikroskopisch zu erkennen und direct in der Pflanze nachzuweisen. In der physiologischen Chemie wurde die mikrochemische Analyse bisher viel zu wenig berücksichtiget. Die Folge davon ist, dass unsere Kenntnisse über die Form des Auftretens organischer Substanzen, über den wahren Sitz in den Gewebselementen, über die Zeit der Entstehung, sowie über die Veränderungen in verschiedenen Functions-Perioden der Pflanze noch sehr unvollkommen sind. Und doch sind solche Untersuchungen sowohl in wissenschaftlicher als auch in praktischer Beziehung von grosser Wichtigkeit. Einen kleinen Beitrag nach dieser Richtung zu liefern ist Aufgabe der nachfolgenden Blätter.

I. Das Helichrysin.

Im Frühling des abgelaufenen Jahres wurden mir von Herrn Professor Wiesner die Blütenköpfchen der neuholländischen Strohblumen *(Helichrysum bracteatum* Willd. var. *monstrosum)* behufs genauen Studiums des darin auftretenden eigenthümlichen Farbstoffes zur Untersuchung empfohlen.

Die Pflanze, deren köpfchenförmige Inflorescenzen sich im aufgeblühten Zustand sofort durch die lebhaft gelbe Farbe, welche sogar durch lange direct einwirkendes Sonnenlicht nicht verändert wird, auszeichnen, wird gegenwärtig allgemein in den Gärten Deutschlands cultivirt, indem die getrockneten Köpfchen zu Immortellenkränzen verwendet werden. Daselbst ist es an manchen Orten auch gebräuchlich, die getrockneten Köpfchen in Boraxlösung, der man etwas Salzsäure zufügt, einzutauchen, wodurch die Involucralblättchen schön rubinroth gefärbt werden. Schon daraus konnte man schliessen, dass das vermuthliche Pigment mit den bisher bekannten gelben Blüthenfarbstoffen[1] nicht identisch sei. Diese Ansicht bestätigte auch die weitere chemische Untersuchung. Der Farbstoff lässt sich schwer durch kaltes, leicht durch kochendes Wasser, Weingeist, Alkohol, Aether und organische Säuren (Essigsäure, Oxalsäure und Weinsäure), nicht aber durch Benzol, Chloroform und Schwefelkohlenstoff ausziehen.

---

[1] L. Cl. Marquart (die Farben der Blüthen, Bonn 1835) beschäftigte sich zuerst mit den Blüthenfarbstoffen. Er nannte den den meisten gelben Blüthen gemeinsamen Farbstoff „Anthoxanthin" ohne Unterschied, ob derselbe im Wasser löslich oder unlöslich war. Nach ihm kömmt auch in den gelben Blüthen ein in Wasser löslicher, farbloser Stoff vor, der durch Alkalien noch bei grosser Verdünnung gelb gefärbt wird. Es ist dies Hope's Xanthogen (Journal f. prakt. Chemie, 10. Bd., pag. 269). Nach Marquart unterschieden Fremy und Cloez (Journal f. prakt. Chemie, 62. Bd., pag. 269) das nur in Alkohol lösliche, an Protoplasma gebundene Blumengelb „Xanthin" von dem in Wasser löslichen, dem „Xanthein" während J. W. L. Thudichum (Chemisches Centralbatt Jahrg. 1869, pag. 65) für das in Alkohol lösliche Pigment den Namen „Lutein" einführte und unter diesem nicht blos Pflanzenfarbstoffe, sondern auch gelbe Pigmente thierischen Ursprungs zusammenfasste, was er übrigens nur aus spectral analytischen Beobachtungen folgerte. G. Kraus (Über Chlorophyllfarbstoffe pag. 114) betrachtet das in Wasser lösliche Blumengelb als grundverschieden von dem in Alkohol löslichen und hält das letztere bei einem grossen Theile der betreffenden Blüthentheile geradezu identisch mit dem gelben Chlorophyllbestandtheil (Xanthophyll), welcher beim Schütteln einer Rohchlorophyllösung mit Benzol im Weingeist zurückbleibt.

Was den chemischen Nachweis des Anthoxanthin betrifft, so ist zu bemerken, dass es weder durch Alkalien noch durch verdünnte Salzsäure, Phosphorsäure oder verdünnte Schwefelsäure verändert, durch Salpetersäure dagegen grünlich gefärbt wird und durch concentrirte Schwefelsäure durch Grün in ein schönes Blau übergeht.

Das alkoholische Extract reagirt neutral und hat eine schöne goldgelbe Farbe, welche bei Zusatz von frisch bereitetem Chlorwasser verschwindet. Besonders interessant ist aber die Thatsache, dass Mineralsäuren und Alkalien dieselbe Farbenreaction hervorbringen. So werden die Blättchen und der alkoholische Auszug bei Behandlung mit concentrirter Salzsäure, Schwefelsäure, rauchender Salpetersäure, Kalilauge, Natronlauge und Ammoniak schön purpurroth gefärbt. Die durch Säuren oder Alkalien so gefärbten Lösungen erhalten bei vorsichtiger Neutralisation wieder ihre ursprüngliche gelbe Farbe. Metalloxyde und ihre Salze, wie essigsaures Blei, fällen den Farbstoff im alkoholischen Auszug mit rother Farbe. Der Niederschlag ist in Wasser und Weingeist unlöslich.

Die verwandten Species, *Helichrysum arenarium* DC., ferner das im indischen Archipel einheimische, in Südfrankreich cultivirte und daher unter dem Namen französische Immortelle bekannte *Helichrysum orientale* L., weiters die capensischen Strohblumen (*H. foetidum* Cass. und *H. hebelepis* DC.), endlich die gelbe Strandnelke (*Statice Bonduelli* Stestib.) zeigen bei gleicher Behandlung dieselben Erscheinungen, wenn auch die Intensität der Farbe geringer ist.[1]

Um das Pigment auf makrochemischem Wege und in grösserer Menge möglichst rein darzustellen, schlug ich folgenden Weg ein. Ich zog das Pigment mittelst starken Weingeist aus, dunstete ein und nahm den Rückstand mit Wasser auf. Die filtrirte Lösung wurde wieder bei geringer Temperatur eingedunstet und der jetzt gebliebene Rückstand mit absolutem Alkohol behandelt. Die abermals filtrirte Lösung wurde nach Zusatz von Wasser mit essigsaurem Bleioxyd ausgefällt, der rothe Niederschlag öfters ausgewaschen, hierauf unter Wasser durch Schwefelwasserstoff zersetzt und das Filtrat auf dem Wasserbade bei geringer Temperatur (40—50° C.) zur Trockene gebracht. Der hinterbleibende Rückstand ist eine amorphe, harzartig glänzende,

---

[1] Die rothblühenden Formen von *Helichrysum* geben merkwürdigerweise nicht diese Reactionen. Sie enthalten einen Farbstoff, der sich ähnlich wie das Anthocyan verhält.

dunkelgelbe Masse, welche sich in den genannten Flüssigkeiten löst, Wolle und Seide gelb färbt und je nach der Behandlung rothe und gelbe Lacke bildet.

Es war nun zunächst meine Aufgabe, den gefundenen Farbstoff mit einem der vorhandenen zu identificiren. Allein ich erhielt durchwegs negative Resultate. Trotz genauer Durchsicht der in der Literatur aufgezählten Pflanzenstoffe war es mir unmöglich, ein analoges Verhalten irgend einer bereits beschriebenen Substanz auch nur annähernd zu finden.[1]

Weiters war zu berücksichtigen, ob das genannte Blüthenpigment sich im Protoplasma, in der Zellflüssigkeit oder in der starren Zellhaut vorfindet, sowie denn auch, in welcher Form dasselbe in der Zelle auftritt. Zu diesem Zwecke bettete ich dünne Querschnitte von vollends ausgewachsenen Involucralblättchen in fettem Öl ein und betrachtete solche unter dem Mikroskope. Es zeigte sich, dass der protoplasmatische Zellinhalt gänzlich resorbirt war, und dass die Zellmembranen, namentlich aber das stark cuticularisirte Epithel der Sitz dieses Pigmentes sei. Hierauf untersuchte ich zur Blüthezeit im Monat Juli junge, in den verschiedensten Stadien sich befindliche Blüthenköpfchen. Die oft wiederholte Untersuchung solcher Blättchen und ihrer Querschnitte ergab, dass hier das Pigment in dem homogenen Protoplasma vorkömmt, welches deutlich contourirt und scharf gegen die farblose Membran abgegrenzt ist. Behandelt man einen solchen Schnitt mit concentrirter Zuckerlösung, so sieht man, dass sich der Primordialschlauch mit dem in ihm enthaltenen Pigment contrahirt und deutlich von der Membran abhebt; lässt man aber einen solchen Schnitt längere Zeit (16 Stunden) in Haematoxylin liegen, so tritt diese Differenzirung noch intensiver und schöner auf. An den älteren Partien solcher junger Blättchen (wie an der Spitze) sah ich hingegen das Pigment ziemlich gleichmässig im Zellinhalt wie in der Membran vertheilt. Daraus geht hervor,

[1] Der in der Rinde von *Rhamnus Frangula* L. vorkommende und von Casselman Frangulin genannte Farbstoff wird wohl auch von wässerigen Alkalien und Ammoniak mit Purpurfarbe gelöst. Er ist aber auch in Schwefelkohlenstoff löslich und färbt sich mit concentrirter Schwefelsäure sogleich schön smaragdgrün und dann erst purpurfarben, was hier nicht der Fall ist.

dass der Farbstoff in den jüngeren Involucralblättchen stets als Inhaltsstoff der Zellen und zwar an den Protoplasmakörper gebunden auftritt, dass er jedoch nach dem mit steigendem Alter der Blättchen eintretenden Degradationsprocess des Protoplasmas in den betreffenden Zellen in die Membranen wandert, hier abgelagert wird und dauernd verbleibt.

Nach Constatirung dieser Thatsachen habe ich mir die Frage vorgelegt, in welche Gruppe des chemischen Systems dieser Farbstoff gehört. Die besprochenen chemischen Eigenschaften desselben lassen vermuthen, dass wir es hier mit einer zu den Chinonen gehörigen Verbindung zu thun haben. Denn alle Chinone charakterisiren sich durch eine gelbe oder rothe Farbe und können durch schweflige Säure, Natriumamalgam etc. reducirt werden. Umgekehrt entstehen sie aus den Reductionsproducten wieder durch Oxydation. Die Richtigkeit dieser Vermuthung bestätigte sich auch, indem sowohl schweflige Säure als auch Natriumamalgam in dem durch Kalilauge purpurroth gefärbten Auszug sofort die deutlichste Entfärbung hervorriefen, während bei Zusatz von überschüssigem Alkali wieder die ursprüngliche rothe Farbe zurückkehrte.

Das Resultat ist mithin folgendes:

In den Involucralblättchen der neuholländischen und capensischen Strohblumen kömmt ein gelbes bisher noch nicht beschriebenes Pigment vor, welches ich Helichrysin nenne, und welches in den jüngeren Blättchen an das Plasma gebunden ist, in den älteren bei resorbirtem Zellinhalt in der Membran seinen Sitz hat und sich dadurch charakterisirt, dass es in Wasser, Weingeist, Alkohol und Aether, wie in organischen Säuren löslich, in Benzol, Chloroform und Schwefelkohlenstoff unlöslich ist, sowohl durch Mineralsäuren als auch durch Alkalien purpurroth gefärbt und von Metalloxyden und deren Salzen im Extract mit rother Farbe gefällt wird. Dieser Körper, welcher in alkalischer Lösung sowohl von Natriumamalgam, als auch von schwefliger Säure stark reducirt wird, dürfte als eine chinonartige Verbindung anzusehen sein, was selbstredend erst durch die genaue chemische Analyse festgestellt werden kann.

II. Pilzfarbstoffe.

Von der chemisch noch sehr wenig studirten Gruppe der Pilzfarbstoffe untersuchte ich im verflossenen Herbste den von *Peziza aurantia* Oeder, einem Discomyceten, der auf feuchtem, lehmigen Boden in den hiesigen Wäldern sehr häufig vorkömmt. Sein becherförmiger sitzender, meist etwas unregelmässiger, am Rande oft geschlitzter Fruchtkörper ist an der Aussenseite weiss, die Scheibe aber schön orangroth gefärbt. Die Asci sind mit Paraphysen untermengt, treten aus diesen nicht hervor und besitzen in ihrem Innern gewöhnlich acht bohnenförmige oder elliptische, mit grossen Vacuolen versehene Sporen. Legt man dünne Schnitte des Fruchtkörpers dieses Pilzes unter das Mikroskop, so sieht man, dass nur die Paraphysen von einem orangroth gefärbten Plasma sehr feinkörniger Structur erfüllt sind, indes die Sporenschläuche immer farblos erscheinen. Bei einer stärkeren Vergrösserung (400) erscheint das Pigment in Form von ungemein kleinen Körnchen. Behandelt man aber einen solchen Schnitt unter dem Mikroskop mit einem Wasser entziehenden Agens, wie Alkohol, Aether oder Glycerin, so bemerkt man schon bei derselben Vergrösserung, dass sich das Plasma zusammenzieht und in diesem grössere, oft in die Länge gezogene Öltröpfchen sich ansammeln, welche, durch ihr starkes Lichtbrechungsvermögen ausgezeichnet, den Farbstoff in sich gelöst enthalten. Diese Beobachtung lehrt, dass der Farbstoff der *Peziza aurantia* in Form von ungemein kleinen Tröpfchen an eine ölartige Substanz gebunden, im Plasma der Paraphysen gelöst vorkömmt. Ein Gleiches constatirte ich auch für *Peziza convexula*.

Um dem Gewebe das bisher noch unbekannte Pigment, welches ich Pezizin nenne, zu entziehen, kann man Wasser nicht verwenden, denn dieses vermag selbst nach mehrtägiger Einwirkung und nach langem Kochen den Farbstoff nicht zu extrahiren, woraus hervorgeht, dass derselbe mit dem von Reinke[1] in seinen Studien über das Protoplasma von *Aethalium septicum* beschriebenen oranggelben Farbstoff nicht identisch ist. Doch

---

1 Über die Zusammensetzung des Protoplasmas von *Aethalium septicum*, Göttingen 1880, pag. 43.

wandte ich mit gutem Erfolg Weingeist, Alkohol und Aether als Extractionsmittel an, während Benzol erst nach längerer Einwirkung lösend wirkt. Was das Verhalten dieses Pigments zu Säuren und Basen betrifft, so mag hervorgehoben werden, dass Salpetersäure dasselbe lichtgrün färbt, während Salzsäure es farblos löst. Legt man ein Stück des getrockneten Fruchtkörpers in Schwefelkohlenstoff, so tritt die orangrothe Färbung sehr intensiv und bedeutend lebhafter auf. Alkalien und organische Säuren verändern den Farbstoff nicht. Derselbe ist auch nicht alkalischer Natur, denn Phenol-Phtalein bringt nicht die geringste Spur einer Rothfärbung hervor. Doch mag folgende Thatsache nicht ohne Interesse sein und daher hier kurz erwähnt werden. Wird nämlich das alkoholische Extract von *Peziza* auf dem Wasserbade eingedunstet, so erhält man als Rückstand eine braune amorphe Masse von demselben eigenthümlichen Geruch, durch welchen sich uns die Samen von *Trigonella Foenum graecum* Lin. sofort verrathen, welche im Inhalt ihrer Endospermzellen ebenfalls einen gelben Farb- und Bitterstoff enthalten.

Panus stipticus Fr. *(Agaricini)* hat einen nierenförmigen, 3—5 Ctm. breiten Hut von ledergelber oder bräunlicher Farbe, die von einem in den Hyphen auftretenden Pigment herrührt, welches durch Alkohol und Aether ausziehbar ist, durch Schwefelsäure schmutzigroth gefärbt wird und schön fluorescirt. Es erscheint nämlich der alkoholische Auszug im auffallenden Lichte dunkelgrün, im durchfallenden Lichte braun bis gelb, je nach der Menge des gelösten Pigmentes.

III. Über den directen Nachweis des Saponin im Gewebe der Pflanze.

Obwohl dieses Glycosid sehr häufig, und zwar in Pflanzen aus den verschiedensten Familien, wie in den Sileneen, Polygaleen, Spiraeaceen, Sapindaceen etc. aufgefunden wurde, so ist über die locale Vertheilung desselben im Gewebe weitaus weniger bekannt, als man gemäss dem heutigen Stande der Chemie vermuthen

sollte. Ich stellte mir daher die Aufgabe, den Sitz des Saponin auf Grund genauer Beobachtungen mittelst chemischer Reagentien festzustellen. Zu seinem Nachweise wurden folgende Eigenschaften und Reactionen des chemisch reinen Productes verwendet. Dasselbe ist in Wasser in jedem Verhältnis löslich, in Weingeist nur im Verhältnis des Wassergehaltes und zwar in heissem Weingeist reichlicher als in kaltem. In absolutem Alkohol und Aether ist es unlöslich. Den Lösungen, in welchen es vorhanden ist, ertheilt das Saponin in hohem Grade die Fähigkeit zu schäumen und Fette in Emulsion zu bringen. Reine concentrirte Schwefelsäure löst das auf einem Uhrschälchen befindliche Pulver anfangs mit gelber, später mit lebhaft rother, nach längerem Stehen (10—15 Minuten) an der Luft aber mit deutlich blau-violetter Farbe. Ich habe mich überzeugt, dass diese Reaction in Folge der intensiven Tinctionserscheinung auch mikroskopisch anwendbar ist. Bringt man nämlich nur eine sehr geringe Menge des Pulvers auf einen Objectträger und fügt man einen Tropfen der conc. Säure hinzu, so treten bei mikroskopischer Betrachtung in kurzen Zwischenräumen die drei genannten Farbentöne mit derselben Intensität ein, wie man sie makroskopisch zu beobachten Gelegenheit hat.

Zum directen Nachweis in der Zelle sind nun jene Pflanzen heranzuziehen, in welchen das Saponin relativ reichlich auftritt, so *Saponaria officinalis* (Wurzel), *Gypsophila Struthium* (Wurzel) und *Quillaia Saponaria* (Rinde). Der anatomische Bau der *Radices Saponariae* ist bereits von mehreren Forschern, am genauesten von A. Vogl[1] untersucht werden. Ich setze daher denselben hier als bekannt voraus. Vogl gibt auch die ersten Andeutungen über den Sitz des Saponin in der Drogue. Nach ihm findet sich in allen Parenchymzellen der Seifenwurzeln ein form- und farbloser Klumpen, welcher sich in Wasser, verdünntem Alkohol und verdünnten Säuren und Alkalien fast gänzlich auflöst, von absolutem Alkohol und Aether aber nicht angegriffen wird, weder die Zucker- noch die Gerbstoffreaction gibt und wahrscheinlich wesentlich aus Saponin bestehen dürfte. Dasselbe sagt Vogl[2] von der Seifenrinde *(Cortex Quillaiae)*. Vogl unter-

[1] Zeitschrift des österr. Apothekervereines Jahrg., 1865, pag. 460—466.

[2] Commentar der österr. Pharmacopoe, Wien 1869, I., pag. 238.

suchte trockenes Material, Rob. Schlesinger[1] frisches. Aber auch er hatte lediglich nur die gewöhnlichen Lösungsmittel zum Nachweis benützt. Um daher das Saponin im Pflanzengewebe mikroskopisch nachzuweisen, unterwarf ich verschiedene Quer- und Längsschnitte zuvörderst aus den frischen Seifenwurzeln der mikrochemischen Untersuchung. Hiebei zeigte es sich, dass alle Parenchymzellen als Inhalt einen farblosen Zellsaft führen, einzelne von ihnen auch grosse Krystallgruppen von oxalsaurem Kalk, andere wieder in geringer Menge Plasma mit Zellkern enthalten. Betrachtet man dünne Querschnitte der getrockneten Wurzeln in Luft oder unter Öl oder Glycerin, so erscheinen in allen Zellen der Mittelrinde, in den Zellen der Markstrahlen und des Holzparenchyms (mit Ausnahme jener Zellen, welche Krystallgruppen führen) formlose, homogene, weisslichgraue Inhaltsklumpen, welche sich bei Zusatz von Wasser oder sehr verdünntem Weingeist vollkommen lösen und durch absoluten Alkohol und Aether in Form von sehr kleinen Klümpchen wieder ausgeschieden werden können.

Zum weiteren Nachweis des Saponin verfuhr ich aber auf folgende Weise. Ich behandelte auf dem Objectträger dünne Quer- und Längsschnitte der Drogue mit reiner concentrirter Schwefelsäure. Sobald jene Inhaltsklumpen der Zellen von der Säure berührt wurden, färbten sie sich gelb und lösten sich nur allmälig auf. Diese Färbung gieng dann rasch in ein lebhaftes Roth und später in Blauviolett über. Man könnte nun einwenden, dass diese Reaction der Raspail'schen entspräche, nämlich die Gegenwart von Eiweiss und Zucker anzeige. Allein abgesehen davon, dass bei genauer Betrachtung eine Verwechslung nicht statthaben kann, indem die Raspail'sche Reaction mit rother Farbe beginnt und ebenso schliesst, liess sich in Querschnitten (und zwar in dickeren) nach längerem Kochen derselben in Wasser, wobei das Saponin in Lösung übergegangen ist, durch die Raspail'sche Reaction (Zuckerlösung und conc. Schwefelsäure) Protoplasma nur in der Cambialzone und in höchst geringer Menge hie und da im übrigen Zellgewebe nachweisen. Die

[1] Untersuchungen über die Structur der Quillaiarinde etc., abgedruckt in Wiesner's mikroskopischen Untersuchungen, Stuttgart 1872, pag. 94 und d. f.

Reaction mit Schwefelsäure ist für das Saponin so charakteristisch, dass selbst sehr geringe Mengen dieses Glycosids, wie die im Inhaltsklumpen einer einzigen Zelle, mit Sicherheit nachgewiesen werden können. Die Intensität der Farbentöne ist dabei hauptsächlich von dem Concentrationsgrade der Säure abhängig, wie man sich sehr leicht an dem chemisch reinen Product überzeugen kann. Wird verdünnte Säure angewendet, so bleibt die Reaction wohl nicht aus, doch vergeht dabei oft eine halbe Stunde, bis die drei Farbentöne nach einander eintreten, wobei sich Diffusionserscheinungen einstellen, durch welche eine diffuse Färbung hervorgerufen wird, die sehr störend wirken kann.

In der angegebenen Weise wurde von mir das Saponin in folgenden Gewebselementen nachgewiesen:

1. In allen Parenchymzellen der Mittelrinde.
2. in den Zellen der Markstrahlen,
3. in den Zellen des Holzparenchyms,

der gemeinen und levantinischen Seifenwurzel, wie auch ihrer Stolonen,

4. in allen Parenchymzellen der Mittelrinde von *Quillaia Saponaria.*

Behandelt man Querschnitte der frischen Wurzeln mit der Säure, so werden alle genannten Theile des Gewebes in ihrem Inhalt blauviolett gefärbt, während die übrigen Partien unverändert bleiben. Betrachtet man genau fixirte Zellen von Schnitten der frischen Wurzel in Luft oder fettem Öl, so sieht man, wie schon erwähnt, die Zellen mit farblosem Zellsaft erfüllt. Werden solche Schnitte langsam eingetrocknet oder mit absolutem Alkohol oder Aether behandelt, so fällt das Saponin in den Zellen in Form von grösseren und kleineren Klümpchen heraus, welche bei Zusatz von conc. Schwefelsäure mit blauvioletter Farbe gelöst werden. Da ausserdem bei Behandlung des Gewebes mit der Säure zu wiederholten Malen auch die Krystallgruppen, welche seinerzeit doch aus dem Zellsafte krystallisiren mussten, in vielen Fällen eine gelbe und dann röthliche Färbung zeigten, so ist es erwiesen, dass das Saponin in den genannten Pflanzen im Zellsafte gelöst vorkömmt, durch Verdunsten des wässerigen Zellsaftes beim Trocknen aber als ein amorpher Körper herausfällt und im Zellraum als Klümpchen verbleibt, wie es Vogl in der Drogue gesehen und als Saponin gedeutet hat.

Meine Versuche ergeben:

1. Das Saponin kommt in den lebenden Wurzeln von *Saponaria officinalis* L. und *Gypsophila Struthium* L. im Zellsaft gelöst vor und kann entweder durch Trocknen oder durch Behandlung dünner Schnitte mit absolutem Alkohol oder Aether in Form von kleinen, formlosen weissen Klümpchen ausgeschieden werden.

2. Die Droguen oder die getrockneten Wurzeln dieser Pflanzen und die *Quillaiarinde* enthalten, wie bereits Vogl fand, das Saponin in Form von homogenen, formlosen weissen oder grauen Inhaltsklumpen, welche sich wie das chemisch reine Saponin in concentrirter Schwefelsäure anfangs mit gelber, später mit lebhaft rother, nach längerem Liegen eines so behandelten Schnittes an der Luft aber mit schöner blauvioletter Farbe lösen.

3. Mittelst dieser Reaction konnte das Saponin im Inhalte aller Zellen des Parenchyms der Mittelrinde, der Markstrahlen und des Holzparenchyms bei frischen und getrockneten Wurzeln, wie auch im Inhalte aller Parenchymzellen der Mittelrinde von *Quillaia Saponaria* nachgewiesen werden.

IV. Über den Sitz und den mikrochemischen Nachweis des Strychnin in den Samen von *Strychnos nux vomica* L. und *Strychnos potatorum* L.

Von Alkaloiden ist bisher blos das Veratrin[1] mit Sicherheit mikrochemisch in der Pflanze nachgewiesen worden. Ich theile daher meine Beobachtungen über den Sitz und den mikroskopischen Nachweis des Strychnin in den genannten Samen mit. Hiezu wurde von mir folgende bekannte Reaction des Alkaloids benützt. Concentrirte kalte Schwefelsäure löst das krystallisirte Strychnin farblos. Bringt man in dieser zweckmässig in einem Uhrschälchen auf weisser Unterlage gemachten Lösung ein sehr kleines Bruchstückchen von Kaliumbichromat und bewegt dieses von Zeit zu Zeit, so entstehen von demselben ausgehend prachtvoll violette Streifen.

---

[1] Borscow, Beiträge zur Histochemie, Bot. Zeit. 1874, I., II., pag. 17 u. f.

Die anatomischen Verhältnisse der *Strychnos*-Samen sind oft beschrieben worden.[1] Ich will mich deshalb hier darauf beschränken, das Endospermgewebe, in welchem das Strychnin ausschliesslich vorkömmt, kurz zu charakterisiren. Die Samen sind flach, scheibenförmig, ungefähr 20 Mm. breit und 5 Mm. dick, die eine der Begrenzungsflächen ist convex, die andere flach, in der Mitte mit einem Hagelfleck versehen, von welchem aus die Samennaht als schwach erhabene Linie zu dem am Rande liegenden warzigen Nabel verläuft. Die Samen erscheinen beim ersten Anblick mit einem der Oberfläche dicht anliegenden Haarfilz bekleidet. Die Samenschale besteht, im Querschnitt betrachtet, aus einer Lage von kurzen Zellen, welche in ein der Samenfläche angedrücktes einzelliges Haar auslaufen und dicke bräunliche Wände besitzen. Darauf folgt eine sehr zusammengepresste Schicht braunwandiger Tafelzellen, welche erst beim Aufquellen in Wasser deutlich hervortreten. Das hornartige, weisslichgraue Endosperm wird aus polyedrischen, im äusseren Theile aus kleineren mehr radial gestreckten und relativ dünnwandigen, im inneren aus grössseren, mehr isodiametrischen und dickwandigen Zellen gebildet. Der schwach gelbliche, körnige Inhalt, der zum grossen Theil aus Eiweiss und Zucker besteht, stellt sich in Luft oder unter Öl oder Glycerin gesehen, als eine oft in kantige Stücke zerfallene Masse dar, die in ihrem Innern entweder zahlreiche sehr kleine oder mehrere grössere Tröpfchen, niemals aber Stärkekörner führt. Die Samen von *St. potatorum* L. sind kugelig und bedeutend kleiner, erreichen ungefähr Erbsengrösse und haben einen analogen Bau. Auch das weiss oder dunkelbraun aussehende Endosperm ist dem von *St. nux vomica* ähnlich gebaut.

Über den Sitz des Strychnin in dem Gewebe, wie auch über die Art des Vorkommens in den Samen ist man bislang gänzlich im Unklaren geblieben. Vogl vermuthet, dass es in den aus Zucker und Fett bestehendem Inhalt der Eiweisszellen enthalten sei. Bekannt ist, dass concentrirte Schwefelsäure den Inhalt der Zellen anfangs gelb, dann rasch rosenroth oder zwiebelroth färbt,

[1] A. Vogl, Commentar der österr. Pharmacopoe, Wien 1869, Bd. I. pag. 214.

während die im Eiweiss eingeschlossenen Tröpfchen ungefärbt bleiben. Diese Reaction beweist die Anwesenheit von Eiweiss und Zucker. Wenn aber bei Behandlung eines Schnittes mit Kalilauge das Gewebe mit gelber Farbe gelöst wird, so kann diese Färbung ebenfalls nicht von dem Strychnin herrühren, denn dieses wird von Kalilauge nicht verändert. Es können mithin die genannten Erscheinungen für das Strychnin nicht charakteristisch genannt werden.

Bei der vorliegenden Untersuchung kam es mir daher vor Allem darauf an, festzustellen, ob diese im Zellinhalt des Endosperms eingeschlossenen und zahlreich vorhandenen kugelförmigen Tropfen aus fettem Öl bestehen. Dieselben blieben bei Behandlung des Gewebes mit Wasser, absolutem Alkohol unverändert, verschwanden aber allmälig bei Zusatz von Aether oder Benzol. Wurde einem frischen Schnitt zweipercentige Osmiumsäure zugefügt, so färbte sich der gesammte Inhalt, welcher von den zahlreichen Tröpfchen ganz durchdrungen ist, tiefbraun oder schwarzbraun. Mithin steht es zweifellos fest, dass die genannten Tröpfchen aus fettem Öl bestehen. Behandelte ich dünne Quer- und Längsschnitte auf dem Objectträger mit reiner conc. Schwefelsäure, so trat die bereits früher genannte rosenrothe Färbung ein. Fügte ich nun zu einem solchen mit Säure behandelten Schnitte ein sehr kleines Bruchstückchen von Kaliumbichromat (ungefähr von der Grösse eines kleinen Insectennadelkopfes) hinzu, so färbten sich schon nach wenigen Minuten in Folge der oxydirenden Wirkung des Salzes sämmtliche früher farblosen Öltröpfchen schön violett, welche Färbung bei stärkerer Vergrösserung blauviolett erschien. Die so gefärbten Tröpfchen wurden bei nur geringem Zusatz von Osmiumsäure wieder braun. Sämmtliche durch das Endosperm der Samen von *Strychnos nux vomica* und *St. potatorum* geführten Quer- und Längsschnitte zeigten mir bei der obigen Behandlung diese Farbenreaction. Sie ist so constant und charakteristisch, dass selbst die geringste Menge des Alkaloids, wie jedes kleinste Öltröpfchen sich prachtvoll violett färbt, während die Zellmembranen ohne die geringste Tinctionserscheinung sich allmälig spurlos lösen. Besonders schön tritt dieselbe in den subtestalen Zellschichten auf.

Da das chemisch reine Strychnin nicht nur dieselbe Reaction zeigt, sondern auch in fettem Öl löslich ist, so kann es keinem Zweifel unterliegen, dass das in den genannten Samen enthaltene Alkaloid in den im Inhalte der Endospermzellen suspendirten Öltröpfchen aufgelöst vorkömmt.

Zum Schlusse kann ich nicht umhin, meinem hochgeehrten Lehrer Herrn Professor Dr. J. Wiesner, sowie dessen Herrn Assistenten Dr. H. Molisch für die fürsorgliche Unterstützung bei der Ausführung dieser Arbeit meinen wärmsten und verbindlichsten Dank auszusprechen.

Über farbige Verbindungen des Phenols mit aromatischen Aldehyden.

Von **Carl Zulkowsky.**

(Vorgelegt in der Sitzung am 13. März 1884.)

Im Jahre 1876 haben C. Liebermann und F. Schwarzer bei der Einwirkung von Salicylaldehyd auf Phenol die Bildung eines Farbstoffes beobachtet, welchen sie, nach dem damaligen Stande der Kenntnisse, als Rosolsäure bezeichneten.[1] Auf Grund dieser Reaction haben diese beiden Autoren die von H. Fresenius ausgesprochene Ansicht zn der ihrigen gemacht, dass bei dem Kolbe-Schmitt'schen Corallin-Processe das nascirende Kohlenoxyd Rosolsäure bilde. Baeyer[2], ebenso Emil und Otto Fischer[3] haben dagegen die Ansicht ausgesprochen, dass es die nascirende Kohlensäure sei, welche die Bildung dieses Farbstoffes veranlasse. Dieser Ansicht habe ich mich stets zugeneigt und die Vermuthung ausgesprochen, dass der von mir entdeckte harzartige Bestandtheil des Corallins sehr wahrscheinlich der nascirenden Kohlensäure seine Entstehung verdanke.[4] In einer späteren Periode hat C. Liebermann den mittelst Salicylaldehyd erhaltenen Farbstoff näher untersucht und gefunden, dass dessen Zusammensetzung von der des Aurins bedeutend abweicht.[5]

Zu gleichen Resultaten gelangte derselbe, als er statt Salicylaldehyd Paraoxbenzaldehyd verwendete.

Der in diesem Falle erhaltene Farbstoff enthielt:

C ..... 73·01 — 72·60
H ..... 6·14 — 5·80

---

1 Berliner Berichte 1876. S. 800.

2 Berliner Berichte 1871, S. 79.

3 Berliner Berichte 1878, S. 201.

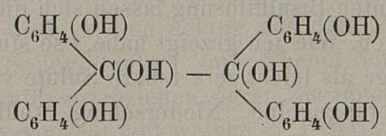
4 Sitzungsberichte der kais. Akademie, LXXVII. Bd. oder Liebig's Annalen. Bd. 194, S. 143.

5 Berliner Berichte 1878, S. 1436.

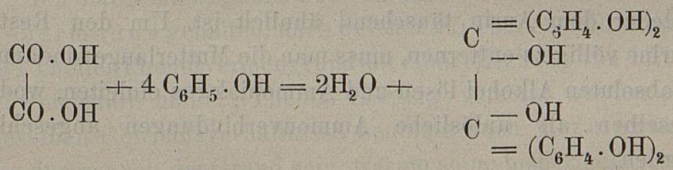
Liebermann ist schliesslich der Ansicht, dass die mit beiden Aldehyden erhaltenen Farbstoffe Glieder der von Baeyer entdeckten aber noch nicht ausführlicher erforschten Gruppe der Aldehydphenolcondensationen sind,[1] deren Entstehung aus folgender Gleichung hervorgeht:

$$2C_7H_6O_2 + 2C_6H_6O + O = C_{26}H_{22}O_6 + H_2O$$

Die Constitution wäre:

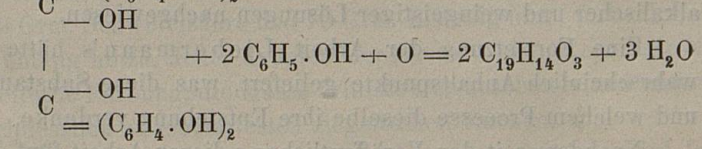


Nachdem das Reactionsproduct dem Corallin äusserst ähnlich ist, so vermuthet er, dass obige Verbindung in demselben das Hauptproduct sei und aus der Einwirkung von Oxalsäure auf Phenol ebenfalls hervorgehen könnte, wie dies nachfolgende Gleichung erweist:



Oxalsäure Phenol Farbstoff

Liebermann ist auch der Ansicht, dass diese Verbindung nur eine Vorstufe des Aurins sei und dass durch weitere Einwirkung von Phenol und Schwefelsäure das Letztere nach folgender Gleichung gebildet werden dürfte:



Weitere Untersuchungen, welche die Richtigkeit dieser Theorie erproben sollten, wurden von dem Autor nicht unter-

---

[1] Berliner Berichte, 1872, S. 280.

nommen, obwohl er solche in Aussicht stellte. Ich versprach mir von denselben äusserst wichtige Aufschlüsse für den Corallinprocess und die Natur einiger seiner Bestandtheile.

Wenn man Corallin in Natronlauge löst und diese Lösung mit schwefliger Säure übersättigt, so fällt ein harziger Stoff in grosser Menge aus, während Aurin und Methylaurin in Lösung gehen.

Aus der erwärmten Bisulfitlösung lassen sich die Aurine mit Salzsäure herausfällen. Wie ich gezeigt habe,[1] so sind dieselben in dem Niederschlage als leicht zersetzbare Sulfite verhanden.

Wird dieser orangegelbe Niederschlag abfiltrirt, heiss gewaschen und getrocknet, so muss er längere Zeit bei 120° C. (am besten im Vacuum) erhitzt werden, damit die schweflige Säure entweiche.

Wenn man den entschwefelten Rückstand in 60-prozentigem Weingeist löst, so krystallisiren die Aurine heraus; aber die Mutterlauge enthält noch eine Menge eines amorphen Farbstoffes, welcher dem Aurin täuschend ähnlich ist. Um den Rest der Aurine völlig zu entfernen, muss man die Mutterlauge eindampfen, in absoluten Alkohol lösen und Ammoniakgas einleiten, wodurch dieselben als unlösliche Ammonverbindungen abgeschieden werden.

Wird die übrigbleibende Flüssigkeit verdampft und der Rückstand mit verdünnter Salzsäure ausgekocht, so bleibt der amorphe Farbstoff zurück, dessen Natur und Entstehung bisher unbekannt blieb.

Eine Zeit glaubte ich, dass derselbe durch Oxydation des Aurins entstanden sei, nachdem ich die leichte Oxydirbarkeit alkalischer und weingeistiger Lösungen nachgewiesen.

Eine Fortsetzung der Arbeit Liebermann's hätte sehr wahrscheinlich Anhaltspunkte geliefert, was diese Substanz sei und welchem Processe dieselbe ihre Entstehung verdanke.

Nachdem seit der Veröffentlichung dieser Arbeit fünf Jahre verflossen, so glaubte ich endlich das Recht erlangt zu haben, mich mit deren Fortsetzung zu befassen.

---

[1] Sitzungsberichte der kais. Akademie LXXVII. Bd. oder Liebig's Annalen Bd. 194, S. 125.

Ich hatte die hierauf bezüglichen Versuche beinahe zum Abschluss gebracht, als ich in den Berichten der deutschen chemischen Gesellschaft[1] zu lesen bekam, dass Herr W. Trzcinski im Laboratorium des Professors Nencki über dasselbe Thema zu arbeiten beginnt. Derselbe hat sich vorerst mit der Einwirkung der aromatischen Aldehyde auf die beiden Naphtole beschäftigt und ist soeben dahin gelangt auch das Phenol in den Kreis seiner Untersuchungen zu ziehen. Derselbe kündigt vorläufig an, dass es ihm gelang aus dem Producte der Reaction zwischen Salicylaldehyd und Phenol eine Substanz mittelst Natriumbisulfit auszuziehen, deren Zusammensetzung der Formel $C_{19}H_{14}O_3$ entspricht und welche er als Oxyaurin bezeichnet.

Ich habe mich bisher ausschliesslich mit der Liebermann-Schwarzen'schen Reaction befasst und sind die Resultate meiner Versuche im Nachfolgenden enthalten:

Salicylaldehyd und Phenol.

Ich habe mich, gleich von Anfang, nicht an die Vorschrift Liebermann's gehalten, nach welcher 2·5 Theilen Salicylaldehyd mit 1 Theilen Phenol vermengt und mit einer Mischung von 1 Theilen Schwefelsäure und $^1/_3$ Theilen Eisessig versetzt werden sollen. Dieselben Gewichtsverhältnisse benützte auch Trzcinski und dies dürfte auch der Grund sein, warum seine bisherigen Resultate mit den meinigen nicht übereinstimmen. Zur Bildung von Aurin oder solchen Verbindungen, welche in die Gruppe der von Baeyer entdeckten Aldehydphenolcondensationen gehören, schien mir die Menge von Salicylaldehyd viel zu gross.

Ich nahm auf 61 Grm. Salicylaldyd ($^1/_2$ Molekül) 49 Grm. Phenol ($^1/_2$ Molekül) und setzte allmählig eine Mischung von 50 Grm. Schwefelsäure und 16 Grm. Eisessig unter fortwährender Kühlung hinzu. Jeder Tropfen der Säuremischung erzeugte eine tiefrothe Färbung, die Masse erhitzte sich zusehends und erstarrte schliesslich zu einem festen ziegelrothen Kuchen.

Dieses Product ist eine Mischung einer farbigen und farblosen Substanz. Löst man dasselbe in Weingeist auf und giesst die gelbe Lösung in Wasser, so entstehen weissliche Wolken eines Niederschlages; ein Beweis, dass die Hauptmenge unge-

[1] Jahrgang 1883. S. 2835.

färbt ist. Löst man dasselbe in Kalilauge, so bekommt man wohl eine intensiv rothviolette Flüssigkeit; aber dieselbe wird weitaus dunkler, sobald sie mit einem Körnchen Ferridcyankalium versetzt wird. Um dieses Gemenge in eine einheitliche Substanz zu überführen, habe ich dasselbe in alkalischer Lösung oxydirt wie seinerzeit den harzartigen Bestandtheil des Corallins und hierbei auch dieselben Gewichtsverhältnisse angewendet.[1]

Die oxydirte Lösung wurde von dem ausgeschiedenen Manganoxyde abfiltrirt und der Farbstoff mit Schwefelsäure herausgefällt. Man erhält einen ziegelrothen Niederschlag von so schleimiger Beschaffenheit, dass dessen Reinigung weder durch Filtriren noch durch Dekantiren möglich ist. Dieser Niederschlag bleibt tagelang suspendirt und ich wandte zu dessen Reinigung eine eigenthümliche Methode an, die ich anderwärts zu veröffentlichen gedenke.[2] Der von den Salzen und überschüssiger Schwefelsäure befreite Farbstoff stellt im getrockneten Zustande ein amorphes, ziegelrothes Pulver dar, welches sich in Weingeist mit intensiv braungelber Farbe löst und mit Ätzkalilauge eine rothviolette Lösung von ausserordentlicher Farbentiefe liefert. Kochendes Anilin verändert den Farbstoff nicht, während Aurin hiebei in einen blauen Farbstoff (Azulin) übergeführt wird.

Dieser Körper erinnert sehr an das Oxydationsproduct des harzigen Corallinbestandtheiles; nur vermisse ich den Metallglanz und die harzige Beschaffenheit seines Leukoproductes. Die Elementaranalyse ergab, das derselbe im Durchschnitt enthalte:

C	74·5%
H	4·5
S	1·1

Nachdem eine weingeistige Lösung dieses Körpers mit Chlorcalcium keinen Niederschlag gibt, so ist anzunehmen, dass der Schwefelgehalt nicht von anhängender Schwefelsäure her-

[1] Sitzungsberichte der kais. Akademie, LXXVII. Bd. oder Liebig's Annalen. Bd. 194, S. 141.

[2] In dem diesjährigen Berichte der österreichischen Gesellschaft zur Förderung der chemischen Industrie.

rührt, sondern als SO_3 in Verbindung steht. Derselbe ist aber so klein, dass man annehmen muss, dieser Körper sei nur theilweise durch die Schwefelsäure in eine Sulfoverbindung umgewandelt worden. Eine Trennung dieses Gemenges ist in Folge der mangelnden Krystallisation nicht durchzuführen, daher die Natur und der Process seiner Bildung unaufgeklärt erscheint.

Mehrfache Tastversuche führten zu dem Ergebniss, dass ein aurinähnlicher Farbstoff nur dann gebildet werde, wenn man Phenol in grossem Überschusse anwendet; so dass auf 1 Molekül Salicylaldehyd, 4 Moleküle Phenol kommen. Die Ausbeute erhöht sich ferner wesentlich, wenn zur Beendigung der Reaction eine mehrstündige Erhitzung auf etwa 120° C. vorgenommen wird.

Ich erhielt die besten Resultate, indem ich 50 Grm. Salicylaldehyd mit 154 Grm. Phenol mischte und hiezu unter guter Kühlung allmählig ein Gemich von 26 Grm. Eisessig und 82 Grm. concentrirte Schwefelsäure zusetzte. Mit jedem Tropfen des Säuregemisches bildet sich eine rothe Färbung und schliesslich wird die Masse dicklich und braungelb. Erhitzt man dieselbe ungefähr $^1/_2$ Tag auf 120° C., so nimmt sie einen grünen Metallglanz an und wird noch dickflüssiger als früher.

Behufs der Reinigung wurde die erhitzte Masse in viel heisses Wasser gegossen und damit verrührt. Nach dem Erkalten und Abgiessen der sauren, phenolhaltigen Flüssigkeit, bleibt eine metallischgrüne, harzige Masse zurück, welche noch Phenol enthält und welches durch 3—4maliges Auskochen entfernt werden muss. Dadurch wird das Product immer fester und sieht schliesslich dem Corallin vollkommen gleich.

Nach dieser Methode erhielt ich jedoch niemals Aurin oder das Oxydaurin nach Trzcinski; überhaupt keine einheitliche Substanz, sondern das Rohproduct war stets ein Gemenge von mindestens zwei amorphen Körpern anderer Zusammensetzung und anderen Eigenschaften, von welchen der eine im reinen und analysirfähigen Zustande erhalten werden konnte. Die Abscheidung desselben geschieht auf folgende Art:

Das Rohproduct wird in mässig concentrirter Natronlauge unter Erwärmung gelöst und in diese Lösung schweflige Säure im Überschuss eingeleitet. Hiebei scheidet sich eine ockergelbe Masse in ziemlicher Menge aus. Die tief goldgelb gefärbte

Bisulfitlösung, welche den zweiten Körper enthält, wird von dem Niederschlage abfiltrirt, auf ungefähr 90° C. angewärmt und mit concentrirter Salzsäure so lange versetzt, bis derselbe völlig herausgefällt erscheint.

Der prachtvoll orangegelb gefärbte und grünen Metallglanz zeigende Farbstoff besitzt die Neigung, bei höherer Temperatur harzartig zusammenzubacken. Für seine Reinigung ist diese Sinterung nachtheilig; es ist daher nothwendig, die Flüssigkeit nur so weit zu erhitzen, damit der Farbstoff vollständig abgeschieden werde.

Ist diese Fällung beendet, so lässt man das Ganze abkühlen, filtrirt den Farbstoff ab, wäscht mit kaltem oder lauem Wasser so lange bis das Filtrat keine Chlorreaction zeigt und trocknet denselben bei Zimmertemperatur. Wäre eine Sinterung eingetreten, so müsste der Farbstoff zerrieben und dann erst gewaschen werden.

Im gereinigten und getrockneten Zustande sieht der Farbstoff genau so wie das Corallin aus. Er unterscheidet sich vom Aurin in mehreren Eigenschaften, nämlich:

1. Ist die alkoholische Lösung satter gefärbt und gibt mit Ammoniak keinen Niederschlag.
2. Ist er in Eisessig sehr schwer löslich.
3. Zeigt die alkoholische Lösung ein Roth, welches einen violetteren Ton hat.
4. Ist derselbe amorph.
5. Erhält man durch Erhitzen mit alkoholischem Ammoniak bis auf 180° C. kein Rosanilin oder überhaupt einen demselben ähnlichen Farbstoff.
6. Nascirender Wasserstoff entfärbt wohl eine weingeistige Lösung, aber sie liefert kein krystallisirendes Leukoproduct und ist höchst oxydabel.
7. Mit Wasser bis auf 250° C. erhitzt, bekommt man kein Dioxybenzophenon, sondern nur theerartige Producte.

Die Ausbeute an gereinigtem Farbstoff ist nahezu gleich der angewandten Menge von Salicylaldehyd. Wendet man ein Mischungsverhältniss an, in welchem die Phenolmenge kleiner ist, so bekommt man diesen Farbstoff gar nicht, oder nur in sehr kleinen Mengen. Die Elementaranalyse zweier Präparate verschiedener Abstammung ergab folgende Zusammensetzung:

	I		II
C	72·80	— 72·79	— 71·92
H	4·87	— 4·84	— 4·79

Der zweite Farbstoff, welcher nach der Behandlung mit schwefliger Säure als ockerfarbiger Niederschlag zurückbleibt, enthält mitunter eine kleinere Menge des ersteren beigemengt. Zu dessen Beseitigung muss die vorherige Trennungsoperation wiederholt werden. Eine weitere Reinigung versuchte ich dadurch zu erzielen, dass ich denselben in kochendem Alkohol löste und in viel Wasser goss. Man bekommt einen ockergelben Niederschlag, der sich gar nicht absetzen will. Seine Abscheidung gelingt erst dann, wenn man Salzsäure zusetzt und erwärmt. Sofort tritt eine Gerinnung ein, und es scheidet sich der Farbstoff in dunkeln, metallisch grünen Körnern ab.

Derselbe löst sich in Weingeist mit intensiv braungelber Farbe und liefert mit Alkalien eine rothviolette Flüssigkeit von ausserordentlicher Farbentiefe. Mit Anilin erhitzt, liefert er keinen blauen Farbstoff; er stimmt also in den angeführten Eigenschaften mit dem Oxydationsproducte des harzigen Corallinbestandtheils überein. Diese Bereitungsweise liefert diese Substanz, wie es scheint, nicht rein genug, denn die Elementaranalyse ergab einen kleinen Schwefelgehalt, der auch diesmal einem beigemengten Sulfoproducte angehören dürfte. Seine durchschnittliche Zusammensetzung war folgende:

C	77·18
H	4·97
S	0·74

Diese Zahlen lassen keine verlässliche Deutung zu, so dass die Natur dieses zweiten Körpers und der Process seiner Bildung nicht aufgeklärt erscheint.

Paraoxybenzaldehyd und Phenol.

Nimmt man anstatt Salicylaldehyd Paraoxybenzaldehyd, so kann man bei der Bereitung die gleichen Erscheinungen wahrnehmen. Es bilden sich bei diesem Processe Producte, welche den vorigen im Aussehen und in der Zusammensetzung so vollständig

gleichen, dass man glauben könnte nicht nur isomere, sondern identische Körper vor sich zu haben.

Ein aurinähnlicher Farbstoff wurde nach dem vorigen Recept erhalten. Als zweites Reactionsproduct trat auch ein ockergelber Farbstoff auf. Die Trennung und Reinigung beider wurde in gleicher Weise wie vorher vorgenommen. Die Elementaranalyse des Ersteren lieferte:

C ..... 72·95 — 72·95
H ..... 4·78 — 4·74

Diese Zahlen stimmen mit denen für den Salicylfarbstoff gefundenen ausgezeichnet überein.

Nach der Liebermann'schen Theorie sollten diese Farbstoffe eine Zusammensetzung haben, welche der Formel $C_{26}H_{22}O_6$ entspricht, obige Zahlen führen indess zu der Formel $C_{26}H_{20}O_6$. Erstere erfordert:

C ..... 72·55
H ..... 5·11

Die letztere hingegen:

C ..... 72·89
H ..... 4·67

Die letztere Formel ist auch viel wahrscheinlicher, wenn man die Liebermann'sche Structurformel mit den Resultaten der Trzcinski'schen Arbeiten in Parallele stellt.

Auf Grund dieser Erwägungen und obiger Versuche folgt, dass dieser neue, aurinähnliche Körper nach folgender Gleichung gebildet werde:

$$2C_7H_6O_2 + 2C_6H_6O + 2O = C_{26}H_{20}O_6 + 2H_2O$$

Die Liebermann'sche Constitutionsformel müsste demgemäss verändert werden. Statt

$$\begin{array}{l} C \begin{array}{l} = (C_6H_4 . OH)_2 \\ - OH \end{array} \\ | \\ C \begin{array}{l} - OH \\ = C_6(H_4 . OH)_2 \end{array} \end{array} \quad \text{ist zu setzen:} \quad \begin{array}{l} C \begin{array}{l} = (C_6H_4 . OH)_2 \\ - O \end{array} \\ | \quad\quad | \\ C \begin{array}{l} - O \\ = (C_6H_4 . OH)_2 \end{array} \end{array}$$

Obige Bildungsgleichung erfordert zwei Atome Sauerstoff; woher dieser stammt, ist nicht so leicht einzusehen. Als Sauerstoffquelle nimmt Liebermann die Schwefelsäure an. Ich halte diese Annahme für unwahrscheinlich, nachdem ich keine Entwicklung von Schwefeldioxyd wahrnehmen konnte. Eher wäre ich geneigt, die Oxydation der Luft zuzuschreiben, nachdem ich die Wahrnehmung machte, dass das Hydroproduct ungemein leicht oxydirbar ist.

Nachdem dieser mit den beiden Aldehyden erzeugte Farbstoff dem Aurin so ähnlich ist, so möchte ich mir den Vorschlag erlauben, denselben als Auron zu bezeichnen.

Es entsteht nunmehr die Frage: ob diese Substanz auch im Corallin enthalten sei und ob sie nicht etwa mit dem amorphen Körper identisch ist, der zurückbleibt, wenn das Corallin von dem harzigen Bestandtheil und den Aurinen befreit wird, wie Eingangs beschrieben wurde.

In der That sind beide zum Verwechseln ähnlich. Eine genaue Feststellung ihrer Identität ist bei der mangelnden Krystallisation unsicher, oder doch sehr schwierig.

Dabei ist zu bedenken, dass das Auskrystallisiren der Aurine längere Zeit beansprucht, dass die Luft ohne Frage eine Oxydation der Mutterlauge veranlasst.

Der Sicherheit halber habe ich diesen Rückstand dadurch zu reinigen gesucht, dass ich denselben mit Natriumbisulfitlösung macerirte und das in Lösung Gegangene mit Salzsäure ausfällte. Das so gereinigte Präparat hat mit dem Auron folgende Eigenschaften gemein:

1. Das äussere Ansehen und der Mangel an Krystallisirbarkeit.
2. Gibt dasselbe durch Erhitzen mit alkoholischer Ammoniak auf 180° C. ebenfalls kein Rosanilin.
3. Liefert dasselbe mit kochendem Anilin einen blauen Farbstoff.
4. Wird dieser Körper von Natriumbisulfit gelöst.

Dagegen besitzt die alkalische Lösung ein Roth von entschieden gelberer Färbung und die Zusammensetzung ist eine etwas andere. Es wurde gefunden:

C..... 69·72 — 69·92
H..... 4·36 — 4·44

Diese Zahlen stimmen mit der Formel $C_{22}H_{16}O_6$ überein, welche erfordert:

C ..... 70·21
H .. .. 4·25

Aus diesen Untersuchungen geht mit einiger Wahrscheinlichkeit hervor, dass das Corallin eine Substanz enthält, welche mit dem Auron wenn nicht identisch, so doch nahe verwandt ist. Ferner ist hiedurch die Ansicht, dass die aromatischen Aldehyde an der Aurinbildung betheiligt sind, in Frage gestellt.

Schliesslich kann ich nicht unterlassen, dem Herrn Karl Lepèz für seine werkthätige Unterstützung in der Ausführung dieser Arbeit meinen besten Dank zu sagen.

Synthese zweiwerthiger Alkohole durch Einwirkung von alkoholischem Kali auf Gemenge von Aldehyden.

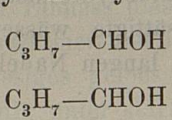
Vorläufige Mittheilung.

Von Dr. **Wilhelm Fossek.**

(Aus dem chemischen Universitätslaboratorium des Prof. A. Lieben.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 20. März 1884.)

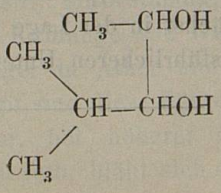
Wie durch Einwirkung von alkoholischem Kali auf Isobutyraldehyd das Diisopropyl-Aethylenglykol



entsteht, so entstehen analoge zweiwerthige Alkohole, welche eine Isopropylgruppe durch andere Alkyle ersetzt enthalten, wenn man das alkoholische Kali auf ein im molekularen Verhältniss dargestelltes Gemisch des Isobutyraldehydes mit anderen Aldehyden einwirken lässt. Diese Reaction findet auch statt, wenn man das in alkoholischer Lösung befindliche Gemisch der Aldehyde mit Natriumamalgam versetzt. Die Producte der Reaction, welche ebenso verläuft, wie ich sie bei der Darstellung des Diisopropyl-aethylenglycols schon beschrieben, entstehen in guter Ausbeute, sind sämmtlich krystallinisch, in Wasser Alkohol und Äther löslich und lassen sich unzersetzt destilliren.

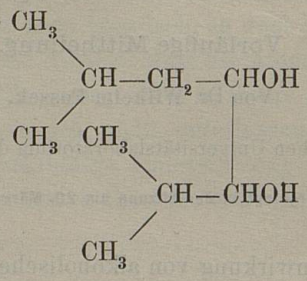
Es gelang mir auf diese Art darzustellen:

Das Methyl-Isopropyl-Aethylenglykol



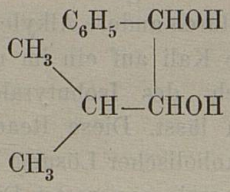
aus Acet- und Isobutyraldehyd. Bei Zimmertemperatur eine dicke wasserklare Flüssigkeit, welche bei einer Temperatur, die dem Nullpunkt naheliegt, zu einem compacten weissen Krystallkuchen erstarrt. Riecht schwach, angenehm und besitzt einen etwas brennenden pfeffermünzartigen Geschmack. Siedet bei 204—208°.

Das Isobutyl-Isopropyl-Aethylenglykol



aus Isovaler und Isobutyraldehyd. Entsteht in nahezu theoretischer Ausbeute. Die heissgesättigte wässerige Lösung lässt beim Erkalten das Glykol in langen Nadeln aus der Lösung fallen. Schmilzt bei 80—81°.

Das Phenyl-Isopropyl-Aethylenglykol



aus Benzaldehyd und Isobutyraldehyd. Angenehm aromatisch riechende Substanz, auch löslich in Benzol. Die aus dieser Lösung erhaltenen Krystalle schmelzen bei 81—82°.

Aus den Producten, welche durch die Einwirkung alkoholischer Kalilauge auf ein Gemenge von Aceton und Isobutyraldehyd entstehen, lässt sich ebenfalls ein in geringer Menge entstandener krystallinischer Körper isoliren, der bei 94° schmilzt.

Ich werde demnächst in der Lage sein, die diesen Gegenstand betreffenden ausführlicheren Untersuchungen vorzulegen.

Einwirkung von Phosphortrichlorid auf Aldehyde.

(Vorläufige Mittheilung.)

Von Dr. **Wilhelm Fossek.**

(Aus dem chemischen Universitätslaboratorium des Prof. A. Lieben.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 20. März 1884.)

Phosphortrichlorid wirkt auf Propion-, Isobutyr-, Isovaler- und Benzaldehyd in ganz gleichartiger Weise ein. Unter dem Einfluss dieses verwandeln sich die Aldehyde vorerst unter Erwärmen und ohne merkliche Salzsäure-Abspaltung in ein dickflüssiges gelbes bis braunes Öl, welches mit Wasser versetzt, heftig unter starkem Erwärmen und Ausstossen von Salzsäure reagirt. Auf vermehrten Wasserzusatz erfolgt eine Scheidung des Gemisches in zwei Schichten.

Die obere Schichte (beim Benzaldehyd die untere) enthält Aldehyd und ölige Körper, welche wohl der Einwirkung des bei der Reaction freigewordenen Chlorwasserstoffs ihre Entstehung verdanken, die untere, neben Salzsäure, das durch die Einwirkung des Phosphortrichlorids auf Aldehyd hauptsächlich enstandene Product, eine Phosphor enthaltende organische Säure.

Auf dem Wasserbade eingedampft, erstarrt die filtrirte wässerige Schichte zu einer mehr weniger rothen bis braunen Krystallmasse, welche abgesaugt, zwischen Filterpapier gepresst und aus Alkohol umkrystallisirt, leicht rein zu bekommen ist.

Die so erhaltenen Producte sind reinweiss, in Körner oder Schuppenform krystallisirt, luftbeständig, nicht hygroskopisch, lösen sich sehr leicht in Kalilauge und Wasser, etwas schwerer in Alkohol, noch weniger in Äther und sind fast unlöslich in Benzol. Mit Wasserdampf sind diese Säuren nicht flüchtig. Beim Erhitzen schmelzen sie, bei höherer Temperatur wird die geschmolzene Masse erst roth, bläht sich dann unter Abspaltung

weisser Dämpfe stark auf und hinterlässt beim Glühen einen schwarzen Fleck.

Die wässerige Lösung gibt mit Silbernitrat keinen, die mit Ammoniak genau neutralisirte, einen weissen Niederschlag, der sich in Ammoniak und Salpetersäure leicht löst. Die mit Ammoniak in Überschuss versetzte wässerige Lösung der Säure übt auf salpetersaures Silber auch in der Wärme keine reducirende Wirkung.

Mit Barytwasser und Kalilauge neutralisirt, entstehen in Wasser leicht lösliche krystallisirende Salze. Das Kalisalz ist auch in absolutem Alkohol etwas löslich.

Mit überschüssiger wässeriger Kalilauge durch mehrere Stunden gekocht, konnte keinerlei Zersetzung der Säure, resp. Abspaltung von Alkohol bewirkt werden.

Die Elementar-Analyse der aus Isobutyraldehyd mit Phosphortrichlorid gewonnenen Substanz, welche in Körnern krystallisirt und bei 168—169° schmilzt, ergab Zahlen, welche auf die empirische Formel $C_4H_{11}PO_4$ stimmen.

Durch die Analyse des Barytsalzes wurde die obige Molekularformel bestätigt und die Einbasicität der Säure erwiesen. Das Barytsalz hat die Formel $Ba(C_4H_{10}PO_4)_2$.

Die aus Isovaleraldehyd dargestellte phosphorhältige Säure krystallisirt in Schuppen, schmilzt bei 183—184° und gibt bei der Elementaranalyse Zahlen, welche die empirische Zusammensetzung $C_5H_{13}PO_4$ erweisen.

Die Verbrennung wurde mit chromsaurem Blei ausgeführt, der Phosphorgehalt durch Ausfüllen der, durch Oxydation mit Salpetersäure entstandenen Phosphorsäure durch Magnesia ermittelt.

Diese aus Valeraldehyd erhaltene Säure ist isomer mit der von Guthrie (Annal. d. Chemie und Pharm. 99, 57) aus Amylalkohol und Phosphorsäure dargestellten und untersuchten „Amyloxydphosphorsäure“, aber in ihren Eigenschaften gänzlich verschieden von dieser.

Dieser Umstand sowohl, ferner die Einbasicität und die Widerstandsfähigkeit gegen Kalilauge berechtigen wohl den Schluss, dass diese Säuren keine von der Phosphorsäure abzuleitenden Äthersäuren darstellen, sondern eine andere Constiution,

vielleicht mit directer Bindung des Kohlenstoffs an Phosphor, besitzen dürften.

Propionaldehyd mit Phosphortrichlorid behandelt, gibt eine analoge, bei 158—160° schmelzende Säure, welche aus alkoholischer Lösung in Schuppen krystallisirt.

Auch das aus Benzaldehyd entstandene Product ist krystallinisch.

Auf Acetaldehyd wirkt Phosphortrichlorid so heftig ein, dass Verkohlung der entstandenen Producte eintritt. Dieser Umstand hinderte bis nun die Darstellung der analogen Säure aus diesem Aldehyd.

Die bereits in Angriff genommenen Versuche über Ermittlung des Reactions-Verlaufes bei der Entstehung dieser phosphorhältigen organischen Säuren aus Aldehyden und über die Ausmittlung ihrer Constitution, sowie die näheren Details ihrer Darstellung und Untersuchung bleiben einer späteren Mittheilung überlassen.

Bestimmung der Dichte und des Ausdehnungscoëfficienten des flüssigen Sauerstoffes.

Von Dr. **K. Olszewski** in Krakau.

Zur Verflüssigung des Sauerstoffes bediente ich mich einer länglichen Glaskugel von 1·4 CC. Inhalt, in welche das eine Ende einer dicken Thermometerröhre ausgeblasen war. Diese Glaskugel blieb während des Versuches in flüssigem Ethylen eingetaucht, dessen Temperatur unter Anwendung einer Luftpumpe je nach Bedarf bis auf — 139° C. herabgesetzt werden konnte. Das freie Ende der Thermometerröhre stand durch entsprechend verzweigte genau angepasste und luftdicht schliessende kupferne Röhren in Verbindung: erstens mit einer Natterer'schen Flasche, welche reinen Sauerstoff unter 50 Atm. Druck enthielt; zweitens mit einem Luftmanometer, an welchem jeder bis 60 Atm. gehende Druck genau gemessen werden konnte; drittens mit der oberen Öffnung einer in Wasser eingetauchten in CC. eingetheiten Glasglocke.

Nachdem ich aus der Glaskugel die enthaltene Luft entfernt hatte, schloss ich den in die Glasglocke führenden Hahn und öffnete den Hahn der Natterer'schen Flasche in der Weise, dass das Manometer ungefähr 40 Atm. Druck zeigte. Nach und nach begann sich die Glaskugel allmälig mit flüssigem Sauerstoff zu füllen. In dem Augenblick, in welchem sich dieselbe vollständig gefüllt erwies, wurde mittelst eines dicht neben der Sauerstoffkugel im Ethylen eingetauchten Wasserstoffthermometer die Temperatur betimmt, und der Druck am Manometer, sowie an einem Barometer der Luftdruck abgelesen und verzeichnet. Jetzt schloss ich den Hahn der Natterer'schen Flasche, liess den Sauerstoff in die mit Wasser gefüllte Glasglocke übergehen und notirte sein Volumen und die Temperatur der umgebenden Luft.

Das auf diese Weise erhaltene Volumen entsprach der Sauerstoffmenge, welche als Flüssigkeit die Glaskugel gefüllt hatte, um diejenige vermehrt, welche bei dem in Anwendung gebrachten bekannten Drucke in den Verbindungsröhren enthalten gewesen war. Um diese nun zu bestimmen, wiederholte ich den Versuch, als bereits die Glaskugel die Temperatur der umgebenden Luft angenommen hatte. Nachdem also durch Öffnung des Hahnes der Natterer'schen Flasche der bei dem ersten Versuche verwendete Luftdruck wieder hergestellt worden war, liess ich den in der Kugel und den Verbindungsröhren enthaltenen Sauerstoff in die Glasglocke austreten und notirte sein Volumen. Indem ich nun von dem beim ersten Versuche erhaltenen Volumen das bei dem zweiten Versuche bestimmte, jedoch um diejenige Sauerstoffmenge, welche die Glaskugel selbst bei dem angewedeten Drucke füllte, verminderte Volumen in Abzug brachte, erhielt ich — nach entsprechender Reduction auf 0° und 760 Mm. Druck — den Rauminhalt desjenigen Sauerstoffgases, welches in flüssigem Zustande die Glaskugel gefüllt hatte. Sechs zu diesem Zwecke angestellte Versuche gaben folgende Resultate:

Temperatur des flüssigen Sauerstoffes	Volumen des aus dem flüssigen Sauerstoff erhaltenen Gases auf 0° u. 760^{mm} reducirt	Gewicht des verflüssigten Sauerstoffes in Grammen	Dichte des Sauerstoffes
—129·57° C.	737·74 CC.	1·0577	0·7555
—139·29	858·21	1·2304	0·8788
—137·46	834·29	1·1961	0·8544
—139·36	856·58	1·2280	0·8772
—134·43	787·32	1·1287	0·8063
—139·13	858·05	1·2300	0·8787

Die Übereinstimmung der drei bei —139° C. angestellten Versuche und ihrer Resultate spricht für die Genauigkeit des Apparates und der Bestimmungsmethode.

Berechnet man aus den oben angegebenen Zahlen den Ausdehnungscoëfficienten des flüssigen Sauerstoffes nach der Formel:

$$\alpha = \frac{v - v'}{\frac{1}{v}(t - t')}$$

wobei

$$v = \frac{1}{d}, \quad v' = \frac{1}{d'},$$

so erhält man Resultate, welche nicht viel von 0·017 differiren; nimmt man aber die weiteren Temperaturgrenzen, nämlich $t = 139{\cdot}13$, $t' = 129{\cdot}57$, $d = 0{\cdot}8787$, $d' = 0{\cdot}7555$, so erhält man $\alpha = 0{\cdot}01706$.

Bestimmung der Erstarrungstemperatur einiger Gase und Flüssigkeiten.

Von Dr. **K. Olszewski** in Krakau.

Durch Anwendung von fester Kohlensäure und Äther hat Faraday viele Gase in tropfbar flüssigem Zustande dargestellt, und einige derselben auch zur Erstarrung gebracht. Ich habe es versucht, die Erstarrungstemperatur bei denjenigen Gasen zu bestimmen, welche Faraday im festen Aggregationszustande aus dem Grunde nicht erhalten hatte, weil er über die dazu nöthige genügend niedrige Temperatur nicht verfügte.

Als Erkältungsmittel diente mir flüssiges Ethylen, dessen Temperatur ich unter Anwendung einer Saugpumpe je nach Bedarf bis auf —139° C. herabsinken liess.

Die Temperatur wurde dabei an einem Wasserstoffthermometer gemessen.

Bisher habe ich folgende Gase zur Erstarrung gebracht: Chlor, Chlorwasserstoff, Arsenwasserstoff und Fluorsilicium; — daneben auch zwei Flüssigkeiten, nämlich Äthyläther und Amylalkohol.

1. Lässt man in eine Glasröhre, welche in flüssiges, bei gewöhnlichem Drucke bis auf 102° C. erkaltetes Ethylen eingetaucht ist, Chlorgas eintreten, so bildet sich alsbald eine orangegelbe Flüssigkeit, in welcher sich gelbe Krystalle ausscheiden. Setzt man die Temperatur noch um einige Grade herab, so gefriert die ganze Flüssigkeit zu einer gelben krystallinischen Masse. Es ist somit die Temperatur von —102° C. die Erstarrungstemperatur des Chlors.
2. Chlorwasserstoff bildet, bei —102° C. eine farblose Flüssigkeit und erstarrt bei —115·7° C. zu einer weissen krystallinischen Masse, welche bei —112·5° C. wieder zu schmelzen beginnt.

3. Arsenwasserstoff war bei —102° C. eine farblose Flüssigkeit, bildete bei —118·9° C. eine weisse, krystallinische Masse und schmolz wieder bei —113·5° C. Wurde die Temperatur des Ethylens durch Hinzugiessen von Äther bis auf —54·8° C. erhöht, so begann der Arsenwasserstoff zu sieden.
4. Fluorsilicium erstarrte in der bis auf —102° C. erkalteten Glasröhre zu einer weissen amorphen Masse, welche bei Erhöhung der Temperatur langsam verdampfte, ohne vorher eine Flüssigkeit zu bilden.
5. Von Alkohol und Wasser befreiter Äthyläther erstarrte bei —129° C. zu einer weissen krystallinischen Masse, welche sich bei —117·4° C. wieder in eine Flüssigkeit verwandelte.
6. Reiner Amylalkohol (Siedepunkt 131·6° C.), bildete bei —102° C. eine ölartige Flüssigkeit, war bei —115° C. noch butterartig weich, und gefror erst vollständig bei —134° C. zu einem harten, halbdurchsichtigen amorphen Körper. Die Änderung des Aggregationszustandes vollzieht sich jedoch am Amylalkohol so langsam und unmerklich, dass sich die Erstarrungstemperatur desselben nicht genau feststellen lässt.

Der Nachweis und die Bestimmung des Ammoniaks in thierischen Flüssigkeiten.

Von Dr. **J. Latschenberger.**

(Mit 1 Holzschnitt.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 20. März 1884.)

In den letzten Jahren ist die wichtige Rolle, welche das Ammoniak im Thierkörper spielt, entdeckt worden, trotzdem wir bisher keine exacte Methode des Nachweises und der Bestimmung desselben besitzen.

Heintz versetzt den sauer reagirenden Harn mit Alkohol, filtrirt, fügt einige Tropfen Platinchloridlösung hinzu, nach einiger Zeit giesst er die Flüssigkeit vom Niederschlag ab, welcher wesentlich Ammonium- und Kaliumplatinchlorid ist. Hoppe-Seyler wäscht denselben mit Alkohol, trocknet und erhitzt ihn in einem Kölbchen, Chlorammonium sublimirt. Es ist aber hiebei zu bemerken, dass Walter gefunden hat, dass auch andere stickstoffhältige Substanzen ausser Ammoniak mit ausfallen.

Neubauer hat den Harn mit Bleizucker und Bleiessig gefällt, das Filtrat in der Kälte mit Kalkmilch nach Schlösing's Methode versetzt, in einiger Zeit lässt sich in der Luft des die Mischung enthaltenden bedeckten Gefässes Ammoniak nachweisen.

Schlösing gab eine Methode der quantitativen Bestimmung des Ammoniaks im Harn. Nach Neubauer ist sie folgende: Es werden 10 CC. Normalsäure in eine Schale gebracht, darüber setzt man auf ein Glasdreieck eine kleine Schale, welche 20 CC. Harn und 10 CC. Kalkmilch, die kurz nach der Einbringung vermischt worden sind, enthält; man lässt drei Tage unter aufgeschliffener Glasglocke stehen und prüft um wie viel weniger Lauge von den 10 CC. verbraucht wird, als dem Titre der Lauge und der Säure entspricht, und berechnet daraus das Ammoniak.

Dr. I. Munk (unter Salkowski's Leitung)[1] hat Schlösing's Methode für Hundeharn geprüft und gute Resultate erhalten, während Lange (unter Böhm's Leitung),[2] v. Knieriem[3] und Walter[4] nicht befriedigende Resultate erhalten haben. I. Munk hat die Thiere ausschliesslich mit Fleisch gefüttert und bei manchen Harnen wurde noch am fünften Tage von der Kalkmilch in dem nach Schlösing's Methode construirten Apparat Ammoniak ausgetrieben. Er verglich diese Methode mit einer der directen Fällung durch Platinchlorid: 25 CC. Harn wurden mit dem gleichen Volumen Alkohol und Äther versetzt, filtrirt, das Filtrat mit einer alkoholischen Lösung von Platinchlorid im Überschuss versetzt, nach 24—48 Stunden der Niederschlag abfiltrirt, mit Alkohol gewaschen, getrocknet, mässig geglüht, metallisches Platin und Chlorkalium bleiben zurück; dieser Rückstand wurde gewogen, mit heissem Wasser auf einem Filter ausgewaschen, geglüht, gewogen; Chlorkalium ist auf diese Weise entfernt und daraus ist die Menge des Ammoniaks berechnet worden.

E. Hallervorden[5] wendete bei vielen Ammoniakbestimmungen im Menschenharn ebenfalls die Schlösing'sche Methode an und erhielt gute Resultate, nur musste er oft eine Woche warten, bis alles Ammoniak durch die Kalkmilch ausgetrieben worden ist, 48 Stunden reichen nicht hin, Fäulniss ist nicht zu befürchten.

Walter[6] hat im Hundeharn nach einer von Schmiedeberg angegebenen Methode das Ammoniak bestimmt. 20 CC. Harn wurden mit Platinchlorid, dann mit der fünf- bis sechsfachen Menge einer Mischung von Alkoholäther (2:1) versetzt, nach 24-stündigem Stehen wurde der Niederschlag gesammelt, ge-

---

[1] Dr. Immanuel Munk: Physiologisch-chemische Mittheiluugen, Arch. f. pathol. Anat. etc. 69. Bd.

[2] Lange: Über das Verhältniss und die Wirkung der Ammoniaksalze im thierischen Organismus, Arch. für exp. Path. II.

[3] v. Knieriem: Beiträge zur Kenntniss der Bildung des Harnstoffs im thierischen Organismus, Zeitsch. f. Biol. X.

[4] Arch. f. exp. Path. VII.

[5] E. Hallervorden. Über Ausscheidung von Ammoniak im Urin bei pathologischen Zuständen. Arch. f. exp. Path. XII.

[6] l. c.

waschen, getrocknet, mit Zink und verdünnter Salzsäure reducirt, das Filtrat in einer Retorte mit Magnesia destillirt, das Ammoniak in Normalsäure aufgefangen, das Destillat am Wasserbad auf ein kleineres Volumen eingedampft und dann mit Lauge titrirt, sodann das Ammoniak berechnet. Wenn er nach dem Austreiben des Ammoniaks mit Magnesia Kalilauge zusetzte und weiter destillirte, so trat neuerdings Ammoniak auf! Es gehen also mit dem Platinchlorid auch Substanzen heraus, welche mit Kali Ammoniak entwickeln. Nach Munk[1] sind die Resultate nach dieser Methode bis zu 10% zu niedrig.

Alle diese Methoden sind nur zur Ammoniakbestimmung im Harn anzuwenden, nur E. Salkowski[2] hat eine Methode der Ammoniakbestimmung im Blut und serösen Flüssigkeiten angegeben: Es werden 20 Grm. Chlornatrium gepulvert, 50 CC. Blut oder seröser Flüssigkeit, 100 CC. einer Mischung von 7 Vol. gesättigter Chlornatriumlösung und 1 Vol. Essigsäure (1·040 spec. Gewicht) gut gemischt; man lässt 15—20 Minuten stehen, bestimmt das Gesammtvolumen der Flüssigkeit, filtrirt durch ein trockenes Filter. Das Filtrat soll frei von Eiweissstoffen sein, in 50—100 CC. desselben wird nach Schlösing's Methode das Ammoniak bestimmt. Er hat mit dieser Methode keine bedeutenderen, über die Fehlergrenzen der Methode reichenden Ammoniakmengen im Blute nachweisen können.

E. Bosshard[3] hat eine Methode der Ammoniakbestimmung in Pflanzensäften angegeben. Nach der Methode von E. Schulze fällt er nach dem Ansäuern mit Phosphorwolframsäure im Überschuss, wäscht den Niederschlag mit Wasser, welchem Salz- und Phosphorwolframsäure zugesetzt worden ist, und bestimmt mit Kalkmilch nach Schlösing's Methode das Ammoniak. Er erhält 97·3, 94·4, 97·3%; bei Gegenwart von flüchtigen Alkaloiden, Methylamin, Trimethylamin etc. ist die Methode nicht verwendbar.

Noch andere für die Ammoniakbestimmung angewendete Methoden sind wesentlich nur Modificationen der angeführten.

---

[1] l. c.

[2] Cblt. f. med. Wiss. 1880.

[3] E. Bosshard, Über Ammoniakbestimmung in Pflanzensäften und Pflanzenextracten. Zeitschr. f. anal. Chem. 22. Jahrg. 1883.

Es wurde von vielen die Gegenwart von Ammoniak in frischen Körperflüssigkeiten angezweifelt, indem es denkbar ist, dass das Ammoniak erst nachträglich in den Flüssigkeiten aufgetreten sei, da dieselben sich so leicht zersetzen, oder dass durch die Procedur selbst die Abspaltung des Ammoniaks veranlasst worden sei.

Leicht ist es, die Gegenwart des Ammoniaks in den Körperflüssigkeiten nachzuweisen. Ich benützte dasselbe Filtrat, in welchem ich mit Dr. Schumann[1] die Chloride bestimmt habe; nur nehme ich zur Neutralisation der sauren Flüssigkeit Barytlösung statt Natronlauge. Die zu untersuchende Flüssigkeit (20 CC.) wird mit dem gleichen Volumen kalter, gesättigter Kupfervitriollösung vermischt und dann so lange Barytlösung hinzugefügt, bis nach meiner Methode bereitetes neutrales Lackmuspapier[2] durch einen Tropfen der Flüssigkeit nicht mehr verändert wird; es sind dann alle Bestandtheile der zugesetzten Kupfersulfatlösung und Barytlösung im Niederschlag enthalten. Das Filtrat ist stets wasserklar und farblos.

Mit Nessler's Reagens erhält man in diesem Filtrate je nach der Menge des vorhandenen Ammoniaks sofort einen rothbraunen Niederschlag, oder eine mehr oder weniger intensive Braun- oder auch nur Gelbfärbung. Es beruht also diese Methode des Ammoniaknachweises auf der Voraussetzung, dass die Lösung des Kupfersulfats, welche bekanntlich eine saure Reaction besitzt, in der kurzen Zeit, während welcher dieselbe mit der Flüssigkeit in Berührung ist, kein Ammoniak aus den vorhandenen stickstoffhältigen Substanzen abspaltet. Durch quantitative Bestimmungen des Ammoniaks fand ich, dass diese Voraussetzung vollständig richtig ist. Bei allen quantitativen Bestimmungen habe ich vollkommen gleich durchgeführte Doppelanalysen gemacht; es fand sich da öfter, dass gerade bei jenen Analysen, bei welchen die Flüssigkeit oft über 12 Stunden länger mit der Kupfersulfatlösung in Berührung war, weniger Ammoniak gefunden wurde, als bei jenen, bei welchen sofort das Gemisch neutralisirt und

[1] Genauer quantitativer Nachweis des Chlors in den thierischen Flüssigkeiten ohne Verbrennung von Dr. J. Latschenberger und Dr. J. Schumann. Zeitschr. f. Physiol. Chem. 3. Band, Seite 161.

[2] Ebendaselbst. Seite 165.

weiter verarbeitet wurde. Es kann also keine nennenswerthe Abspaltung von Ammoniak aus den stickstoffhältigen Substanzen innerhalb 12 Stunden stattgefunden haben.

Mit Hilfe dieser Methode konnte Ammoniak im frischen Menschen- und Hundeharn nachgewiesen werden; ich erhielt sofort nach dem Zusatze von Nessler's Reagens dunkelbraune Niederschläge. Ebenso gab Kuhmilch stets einen dunkelbraunen Niederschlag, der aber nicht mehr in so grossen Mengen wie bei den Harnen ausfiel. Rinderblut gab eine dunkelbraune Färbung, aber keinen Niederschlag. Das aus Rindergalle gewonnene Filtrat wurde mit Nessler's Reagens versetzt nur mehr gelb, es enthält also die Rindergalle nur Spuren von Ammoniak.

Ich versuchte auch diese Methode zur quantitativen Bestimmung des Ammoniaks zu verwenden; hiebei stiess ich aber auf sehr grosse Schwierigkeiten und erst nach geraumer Zeit gelang es mir dieselben zu überwinden.

Um in dem nach der angeführten Methode gewonnenen Filtrate das Ammoniak zu bestimmen, konnte ich die bis jetzt angewendeten Methoden nicht benützen. Der Anwendung der Methode Schlösing's stand die bedeutende Verdünnung entgegen, welche die Flüssigkeit erfährt, und es war zu befürchten, dass von der Flüssigkeit Ammoniak zurückgehalten und deshalb ein Fehler begangen werde, der bei Flüssigkeiten, welche wie z. B. die Rindergalle nur Spuren von Ammoniak enthalten, von erheblicher Bedeutung sein müsste. Andererseits sind aber auch im Filtrate noch stickstoffhältige Körper, wie wir sehen werden, aus denen leicht Ammoniak abgespalten wird, was bei dem langen Contact mit der Kalkmilch umsomehr zu befürchten ist.

Die Verdünnung ist auch das Hinderniss für die Anwendung der Fällung des Ammoniaks durch Platinchlorid, welche Munk, Schmiedeberg benützt haben. Nach Munk und Salkowski gibt Schmiedeberg's Methode sogar bei concentrirtem Hundeharn bis zu 10% zu wenig Ammoniak, welche Angabe ich bestätigen kann.

Von der Arbeit von E. Bosshard,[1] welcher nach E. Schulze mit Phosphorwolframsäure Ammoniak fällt, habe ich erst Kennt-

[1] Über Ammoniakbestimmung in Pflanzensäften und Pflanzenextracten. Zeitsch. f. analyt. Chem. 1883.

niss erhalten, nachdem ich meine Methode schon durchgeführt hatte; ich glaube aber auch hier, dass die grosse Verdünnung der Flüssigkeiten ein Hinderniss abgeben werde.

Ich wollte den Nessler'schen Niederschlag selbst zur Bestimmung benützen; zunächst sollte derselbe so rasch als möglich von der Flüssigkeit getrennt und mit Nessler's Reagens ausgewaschen werden. Ursprünglich versuchte ich die Menge des Ammoniaks durch den Quecksilbergehalt des Niederschlags zu bestimmen; ich hoffte die Fehler möglichst gering zu machen, da die Zahl der Quecksilberatome im Niederschlag eine beträchtliche ist, nach Nessler vier auf ein Atom Stickstoff, und ausserdem das Atomgewicht des Quecksilbers ein sehr hohes ist. Da der Nessler'sche Niederschlag ohne Zersetzung nicht von der quecksilberhältigen Mutterflüssigkeit durch Auswaschen befreit werden kann, so ist eine directe Bestimmung des im Niederschlage enthaltenen Quecksilbers unmöglich; ich bestimmte daher den Quecksilbergehalt des Nessler'schen Reagens, sodann nach dem Hinzufügen der ammoniakhältigen Flüssigkeit den der vom Nessler'schen Niederschlag abfiltrirten Flüssigkeit, die verschwundene Quecksilbermenge ist im Niederschlag enthalten. Leider fand ich, dass der Quecksilbergehalt des Nessler'schen Niederschlags kein constanter ist; er ist abhängig von der Concentration der Flüssigkeit in Bezug auf Ammoniak, ein Verhalten, das sehr an das des Harnstoffs bei der Fällung desselben mit einer Lösung von Quecksilberoxydnitrat erinnert. Es würde deshalb die Methode eine sehr umständliche; dazu kommen noch die wiederholten Filterwägungen, so dass ich schliesslich diesen Weg der Ammoniakbestimmung verlassen musste. Ich versuchte es nun aus dem Nessler'schen Niederschlag das Ammoniak wieder zu gewinnen und so zu bestimmen. Ich verwendete hiezu eine Lösung von Salmiak von bekanntem Gehalte, welcher dem der thierischen Flüssigkeiten nahe war; es enthielt das Liter 0·4 Grm. bis 0·6 Grm. Chlorammonium. 20 CC. einer solchen Lösung wurden zu einer Bestimmung verwendet, so dass also 0·008 Grm. bis 0·012 Grm. Chlorammonium zu bestimmen waren. Zuerst brachte ich den ausgewaschenen Nessler'schen Niederschlag mit dem Filter in eine Porzellanschale, fügte etwas Wasser hinzu, säuerte mit Salzsäure an und leitete Schwefelwasserstoff durch,

das Schwefelquecksilber wurde abfiltrirt, das Filtrat in möglichst kurzer Zeit auf dem Wasserbad eingeengt und schliesslich im Platintiegel nach Zusatz einiger Tropfen Salzsäure zur Trockne gebracht etc. und gewogen; sodann auf einer Asbestplatte durch eine halbe Stunde vorsichtig erhitzt und neuerdings gewogen; die Differenz als Chlorammonium berechnet. Die Zahlen waren aber bis zu 10% zu hoch. Ich entfernte nun ausser dem Quecksilber auch noch das Jod, indem ich den Nessler'schen Niederschlag nach dem Übergiessen mit Wasser mit Salpetersäure ansäuerte und sodann Silbernitrat so lange zusetzte, als ein Niederschlag entstand. Aus dem Filtrat wurde durch Schwefelwasserstoff das Quecksilber und das überschüssige Silber entfernt und dann ebenso verfahren, wie vorher angegeben worden ist; auch jetzt noch erhielt ich Zahlen, die gegen 10% zu gross waren. Es wurde versucht, durch Alkalien aus dem Nessler'schen Niederschlag das Ammoniak auszutreiben und in Säuren dasselbe aufzufangen. Direct ist dieses Verfahren nicht möglich, da man das Ammoniak durch Kochen mit Kalilauge aus dem Niederschlag nicht vollständig austreiben kann. Zunächst habe ich das Jod allein ausgeschieden, indem ich Nesslers Niederschlag nach dem Übergiessen mit Wasser mit Salpetersäure ansäuerte und dann durch Höllenstein wie früher das Jod entfernte, hierauf das Filtrat mit Kalilauge kochte und das Ammoniak in vorgelegter verdünnter Säure auffing; ich erhielt aber nur einen Theil des Ammoniaks, in einem Fall sogar überhaupt nur wenige Procente der Gesammtmenge desselben. Es ist also die Gegenwart des Quecksilbers das Hinderniss der Austreibung des Ammoniaks; ist eine Quecksilberverbindung zugegen, so ist es nicht möglich das Ammoniak durch Kali aus Flüssigkeiten vollständig auszutreiben.[1] Deshalb wurde von jetzt ab nur das Quecksilber entfernt; der Niederschlag mit Wasser übergossen, mit Salzsäure angesäuert und durch Schwefelwasserstoff unter gelindem Erwärmen das Quecksilber als Schwefelquecksilber ausgeschieden. Das Filtrat wurde mit Kalilauge gekocht und das Ammoniak in vorgelegter verdünnter Salzsäure aufgefangen; der Inhalt der Vorlage in einer Platinschale auf dem Wasserbad zur Trockne

[1] Bosshard gibt ähnliches an.

gebracht etc., durch Erhitzen das Chlorammonium ausgetrieben und aus der Gewichtsdifferenz dasselbe bestimmt. Aber auch bei diesem Verfahren waren die Resultate sehr schwankend; es musste deshalb die Methode neuerdings geändert werden. Sehr erschwert wird das Destilliren durch das Stossen und plötzliche Aufschäumen der kalihältigen Flüssigkeit; ich habe daher an Stelle der Kalilauge festes Barythydrat hinzugesetzt, es kocht dann die Flüssigkeit ganz gleichmässig, wenn man nicht zu viel Baryt anwendet. Ferner bestimmte ich im Destillate das Ammoniak nicht mehr durch Erhitzen des Rückstandes, sondern durch Platinchlorid; es wurde demselben eine wässerige Lösung von Platinchlorid zugesetzt bis die Flüssigkeit orangegelb gefärbt war und dann am Wasserbade eingedunstet, aus dem syrupösen Rückstand durch Alkohol Chlorplatinammonium ausgefällt und dieses nach 10 Minuten auf einem Filter gesammelt, mit Alkohol ausgewaschen, sammt dem Filter getrocknet, in gewogenem Porzellantiegel verascht, das Ganze gewogen und aus dem zurückgebliebenen Platin das Ammoniak berechnet. Die Resultate, welche bei den ersten Analysen sehr befriedigten, waren später dennoch schwankend und sie wurden erst dann constant sehr gute, als ich sehr genau auf die Menge des Rückstandes achtete, welcher bei dem Eindampfen der mit Platinchlorid versetzten Flüssigkeit blieb. Man darf weder zu wenig, noch zu viel eindampfen; ich habe so weit eingeengt, bis sich an der Oberfläche eben Kryställchen von Chlorplatinammonium in Form kleiner Häutchen zeigten. Der Fehler bei diesen Analysen war kleiner als 1%. Endlich habe ich in die Vorlage eine gemessene Menge Normalsalzsäure gebracht und die nach dem Auffangen des Ammoniaks zurückgebliebene freie Säure durch Titration mit Normallauge bestimmt. Ich erhielt um 2% zu wenig; es ist dies ein befriedigendes Resultat, da nur ganz geringe Ammoniakmengen bestimmt wurden und daher durch Zurückhalten durch Pfropfen etc. solche Verluste entstehen können. Dass mit Platinchlorid ein besseres Resultat erhalten wurde, erkläre ich mir dadurch, dass man bei der Bestimmung mit Platinchlorid immer positive Fehler erhält und diese daher den negativen verringern.

Nun musste untersucht werden, ob diese Methode der Ammoniakbestimmung auch bei Anwesenheit der in thierischen

Flüssigkeiten vorkommenden stickstoffhältigen Körper anwendbar ist. Zunächst musste der Harnstoff berücksichtigt werden, aus dem verhältnissmässig leicht Ammoniak abgespalten werden kann. Der Harnstoff zeigt folgendes, von dem des Ammoniaks abweichende Verhalten gegenüber dem Nessler'schen Reagens: fügt man zu einer wässerigen Lösung von chemisch reinem Harnstoff tropfenweise Nessler's Reagens, so verschwindet bei den ersten Tropfen jedesmal beim Umschütteln der entstandene weisse Niederschlag und die Flüssigkeit bleibt klar und farblos. Erst wenn eine grössere Menge des Reagens zugesetzt worden ist, verschwindet der entstandene weisse Niederschlag nicht mehr.

Damit also der Harnstoff gefällt werde, muss Nessler's Reagens in grösserer Menge zugegen sein, während bei den Ammoniakverbindungen schon die ersten Tropfen desselben bei concentrirten Lösungen den braunen Niederschlag, oder bei verdünnten die gelbe Färbung erzeugen. Es erschien daher möglich, dass durch Nessler's Reagens alles Ammoniak aus einer Flüssigkeit entfernt werden kann, bevor der Harnstoff gefällt wird. Ich löste 0·2072 Grm. chemisch reinen Harnstoff in 20 CC. Salmiaklösung, welche 0·00937 Grm. Chlorammonium enthielten. Zu dieser Harnstoff-Salmiaklösung fügte ich 18 CC. des genau nach Nessler's Vorschrift bereiteten Reagens und filtrirte den entstandenen rothbraunen Niederschlag ab. Zu einer Probe des Filtrats setzte ich tropfenweise Nessler's Reagens und es verschwand nach den ersten Tropfen jedesmal beim Umschütteln der entstandene weisse Niederschlag, erst nachdem mehr zugefügt worden war, verschwand der weisse Niederschlag beim Umschütteln nicht mehr. Es war also durch diese Menge des Nessler'schen Reagens alles Ammoniak ausgefällt worden, während der Harnstoff in Lösung geblieben und erst durch neuerdings im Überschuss zugefügtes Reagens gefällt worden ist. Durch diese Eigenschaft des Harnstoffs ist es möglich durch Nessler's Reagens das Ammoniak vom Harnstoff zu trennen. Ich habe wiederholt Versuche in der gleichen Weise mit denselben Resultaten gemacht. Zu bemerken ist noch, dass das nach dem Ausfalle des Ammoniaks zurückbleibende, den Harnstoff enthaltende Filtrat auch nach drei Stunden noch vollständig klar blieb und erst nach zwölf Stunden

war es trübe und zeigte einen schwachen, gelb-röthlichen Niederschlag am Boden des Gefässes, so dass also die Zerlegung des Harnstoffs durch Nessler's Reagens unter diesen Umständen eine sehr langsame ist.

Nachdem dieses festgestellt worden war, konnte zur quantitativen Bestimmung des Ammoniaks neben Harnstoff nach der früher beschriebenen Methode geschritten werden. Es stellte sich hierbei eine neue Schwierigkeit ein; der Harnstoff, welchen ich als chemisch rein erhielt, enthielt immer Spuren von Ammoniak. Wenn ich zu einer wässerigen Lösung desselben einige Tropfen von Nessler's Reagens hinzufügte, so verschwand allerdings der entstandene Niederschlag beim Umschütteln wieder, aber wenn ich so viel zugesetzt hatte, dass eine bleibende Trübung auftrat, so fiel ein citronengelber und kein weisser Niederschlag aus; erst nachdem ich den citronengelben Niederschlag abfiltrirt hatte, erzeugte ein weiterer Zusatz den weissen Harnstoffniederschlag (der immer eine ganz geringe Spur einer gelblichen Färbung zeigte). Ich habe mit diesem Harnstoff mehrere Bestimmungen vorgenommen; nur eine Analyse soll als Beispiel angeführt werden. Zu 40 CC. Salmiaklösung, welche 0·01864 Grm. Salmiak enthielten, werden 0·2095 Grm. Harnstoff hinzugefügt und mit 35 CC. Nessler's Reagens das Ammoniak ausgefällt; das Filtrat war frei von Ammoniak. Der Niederschlag wurde mit dem Filter in einer Porzellanschale mit Wasser übergossen, mit Salzsäure angesäuert, durch Schwefelwasserstoff das Quecksilber entfernt, das Filtrat in einem Kolben nach Zusatz von 12 Grm. Barythydrat destillirt, das Ammoniak in 10 CC. Normalsalzsäure aufgefangen. Das Resultat war um 3·33% zu hoch; dasselbe war auch bei anderen Analysen der Fall. Da überhaupt nur ganz geringe Mengen Ammoniak in thierischen Flüssigkeiten zu bestimmen sind und deshalb auch bei diesen Analysen keine grösseren Mengen angewendet wurden, so bringt die Spur Ammoniak, welche noch im Harnstoff vorhanden ist, schon eine beträchtliche Störung im Resultate hervor. Alle meine Versuche, welche dahin abzielten, aus dem vorhandenen Harnstoff kleinere, vollständig reine Mengen darzustellen, haben mir kein günstiges Resultat ergeben, ich erhielt sogar immer noch mehr Ammoniak. Um dennoch zum Ziele zu gelangen, habe ich folgenden Weg eingeschlagen. Die

gewogene Menge Harnstoff wurde in etwas Wasser gelöst und so viel gemessene Mengen von Nessler's Reagens zugesetzt, dass ein reichlicher, citronengelber Niederschlag ausfiel. Dieser wurde abfiltrit und mit ihm also alles Ammoniak entfernt; nun wurde der Salmiaklösung rasch (damit durch Abdunsten des Ammoniaks aus der alkalischen Lösung kein Verlust eintrete) der Rest der entsprechenden Menge von Nessler's Reagens hinzugefügt und nun wie gewöhnlich weiter verfahren. Es sei mir gestattet eine Analyse als Beispiel anzuführen. 0·400 Grm. Harnstoff wurden in etwas Wasser gelöst, 17 CC. Nessler's Reagens hinzugefügt, der gebildete citronengelbe Niederschlag abfiltrirt. Zum Filtrat wurden 40 CC. Salmiaklösung, welche 0·01864 Grm. Salmiak enthielten, und sofort weitere 22 CC. von Nessler's Reagens hinzugefügt, so dass insgesammt 39 CC. von Nessler's Reagens verwendet worden waren. Das Filtrat war frei von Ammoniak und aus ihm stellte ich den noch in demselben vorhandenen Harnstoff dar. Der Niederschlag wurde zehnmal mit verdünntem Nessler'schen Reagens (1 : 3) gewaschen, das Waschwasser mit dem Filtrat zur Harnstoffdarstellung vereinigt; hierauf wurde Filter und Niederschlag mit Wasser übergossen, mit Salzsäure angesäuert, durch Schwefelwasserstoff das Quecksilber entfernt, das Filtrat mit den Waschwässern im Kolben mit 12 Gr. Barythydrat destillirt, das Ammoniak in 10 CC. Normalsalzsäure aufgefangen, der Rest der freien Säure durch Titration bestimmt. Das Resultat ist:

Chlorammonium berechnet 0·01864 Grm. (100%) } [1]
„ gefunden 0·01830 Grm. (98·18%) }

Das vom Nessler'schen Niederschlage getrennte Filtrat wurde mit den entsprechenden Waschwässern vereinigt und mit Schwefelsäure neutralisirt, bei 60° auf dem Wasserbad eingeengt, mit Alkohol versetzt, der entstandene Niederschlag abfiltrirt, mit Alkohol ausgewaschen. Das Filtrat wurde mit dem zum Waschen verbrauchten Alkohol vermengt, bei niederer Temperatur eingeengt, der Rückstand mit Schwefelsäure angesäuert, durch

[1] Um einen rascheren Überblick zu gewinnen, setze ich in dieser Arbeit immer bei zwei zu vergleichenden Analysen der grösseren 100% und der kleineren die entsprechend kleinere Zahl bei.

Schwefelwasserstoff das Quecksilber entfernt, bei niederer Temperatur und schliesslich über Schwefelsäure zur Trockne gebracht und gewogen; ich erhielt noch 0·1871 Grm. Harnstoff, welcher alle Reactionen des Harnstoffs gab, mit Salpetersäure sowohl wie mit Oxalsäure die charakteristischen Krystalle, die Biuretreaction etc. Es ist also möglich mit Hilfe von Nessler's Reagens das Ammoniak neben Harnstoff zu bestimmen.

Von den in thierischen Flüssigkeiten in grösseren Mengen vorkommenden Substanzen hatte ich nur den Harnstoff zu fürchten, da aus ihm am leichtesten unter diesen Verhältnissen das Ammoniak abgespalten wird; es würde mich zu weit geführt haben, wenn ich die in geringer Menge vorkommenden bekannten Substanzen ebenso einzeln in das Bereich der Prüfung gezogen hätte, ich prüfte deshalb die Methode sofort an den Flüssigkeiten selbst, es musste sich die Verwendbarkeit hierbei vollständig feststellen lassen. Stets wurden von derselben Flüssigkeit zwei Analysen unter denselben Umständen gemacht; Harn und Milch wurden sofort zur Analyse verwendet, wobei letztere immer vorher rasch wiederholt von einem Becherglas in ein anderes gegossen wurde, um alle Bestandtheile derselben gut mit einander zu vermengen, damit beide Proben möglichst gleich zusammengesetzte Milch enthielten. Von Galle und Blut jedoch wurden gemessene und gewogene Mengen mit gleichen, gewogenen Mengen Wasser innigst gemischt, und dieses Gemisch wurde zur Bestimmung benützt. Es ist dieses deshalb nothwendig, weil es mir nie gelungen ist, zwei gleich zusammengesetzte Proben von Blut und Galle zu bekommen, es zeigte sich dieses schon in den sehr verschiedenen Gewichten gleicher Volumina dieser Flüssigkeiten. Bei Harn und Milch fügte ich das doppelte und bei den Galle- und Blutgemischen das gleiche gemessene Volumen einer kalt gesättigten Kupfersulphatlösung zur gewogenen Flüssigkeit, neutralisirte genau mit Barytlösung, welche ich aus einer Bürette zufliessen liess, so dass deren Volumen bekannt war. Eine genau gemessene Menge des Filtrates (etwas mehr als die Hälfte der Gesammtflüssigkeit) wurde mit dem halben Volumen Nessler's Reagens versetzt, der Niederschlag auf einem Filter gesammelt, sechsmal mit verdünntem Reagens (1 : 1) ausgewaschen und dann sammt dem Filter mit Wasser übergossen, mit Salzsäure angesäuert, mit

Schwefelwasserstoff das Quecksilber entfernt, vom Schwefelquecksilber in einem langhalsigen Kolben abfiltrirt, fünf- bis sechsmal nachgewaschen, zu diesem mit den Waschwässern vereinigten Filtrat 12 Grm. Barythydrat gefügt und destillirt; das Ammoniak wurde in gemessener Menge vorgelegter Normalsalzsäure aufgefangen und der Rest der freien Säure durch Titration bestimmt. Menschenharn bot bei den Analysen keine besonderen Schwierigkeiten; durch Zusatz von Nessler's Reagens fiel sofort ein reichlicher Niederschlag aus, das von ihm getrennte Filtrat gab mit dem Reagens keinen weiteren braunen Niederschlag und keine Gelbfärbung, erst nach dem Zusatz grösserer Mengen desselben fiel der weisse Harnstoffniederschlag aus. Ich will eine Analyse als Beispiel anführen. Von Morgenharn, dessen specifisches Gewicht 1·022 war, wurden zwei Proben zu je 10 CC. zur Ammoniakbestimmung genommen; die eine Probe ergab 0·1101% (100%) Ammoniak, die andere 0·1041% (94·55%) Ammoniak. Die Übereinstimmung der beiden Analysen ist also keine so befriedigende, wie ich es doch nach den Resultaten der Bestimmungen des Ammoniaks neben Harnstoff hätte erwarten können.

Der Hundeharn zeigt eine bedeutende Abweichung im Verhalten zu Nessler's Reagens; während beim Menschenharn der Zusatz von einem halben Volumen des Reagens zur vollständigen Fällung des Ammoniaks genügte, musste beim Hundeharn mehr als das vierfache Volumen zur vollständigen Fällung genommen werden, also achtmal so viel als bei den übrigen Flüssigkeiten. Auch beim Hundeharn sind die Resultate unbefriedigende gewesen.

Der bei der Kuhmilch entstandene Niederschlag brauchte einige Zeit um sich zu ballen und konnte erst, nachdem er einige Zeit gestanden hatte, abfiltrirt werden. Das Filtrat zeigte eine Eigenthümlichkeit; es floss ganz klar ab, aber nach kurzer Zeit trübte es sich, indem zuerst ein gelblicher Niederschlag auftrat, der dann der Reihe nach roth, rothbraun, schwarzbraun, endlich schwarz wurde. Offenbar wurde das Quecksilbersalz des Filtrates durch den in demselben noch enthaltenen Milchzucker reducirt. Zwei Analysen einer frischen Kuhmilch ergaben 0·01426%(100%) Ammoniak und 0·01097%(76·93%) Ammoniak; also ist die Übereinstimmung eine äusserst schlechte und daher ist diese Methode der Ammoniakbestimmung für die Milch geradezu unbrauchbar.

Ebenso schlimm steht es bei der Rindergalle und dem Rinderblut. Zunächst tritt der Nessler'sche Niederschlag nicht sofort nach dem Zusatz des Reagens auf, sondern ich musste eine volle Viertelstunde warten, bis ich ihn sammeln konnte. Zwei mit Rindergalle ausgeführte Analysen ergaben 0·0086% (100%) Ammoniak und 0·0063% (72·58%) Ammoniak; demnach ist die Übereinstimmung ebenfalls eine sehr schlechte.

Das vom Nessler'schen Niederschlag beim Rinderblut getrennte Filtrat zeigte eine ähnliche Veränderung wie das bei der Milch; es floss klar ab, nach einiger Zeit wurde es trüb, die anfangs gelbe Trübung ward schliesslich grau, eine Erscheinung, welche ebenfalls auf Reduction der Quecksilbersalze durch den im Blut enthaltenen Zucker beruht. Zwei mit demselben Blut ausgeführte Analysen ergaben 0·01363% (100%) Ammoniak und 0·01119% (82·13%) Ammoniak; es ist also die Methode für das Blut ebenfalls nicht verwendbar.

Der Grund dieser grossen Differenzen der Resultate der einzelnen Analysen kann nur der sein, dass in den thierischen Flüssigkeiten Substanzen enthalten sind, aus denen das Ammoniak leichter als aus Harnstoff abgespalten werden kann; denn bei den Flüssigkeiten, bei welchen des grösseren Ammoniakgehaltes wegen sich der Nessler'sche Niederschlag sofort ausscheidet und deshalb allsogleich abfiltrirt wurde (Harn), finden sich auch die geringsten Differenzen.

Unter diesen Umständen blieb mir nichts anderes mehr übrig, als zur colorimetrischen Methode zu greifen, die mich auch glücklich zum Ziele führte.

Wanklyn hatte zur Bestimmung des Ammoniaks im Trinkwasser die colorimetrische Methode verwendet.[1] Er benützte mehrere Glascylinder, aus weissem Glase und von gleichen Dimensionen, welche an der Stelle bis wohin sie 50 CC. fassten mit einer Marke versehen waren. In einen der Cylinder liess er 50 CC. der zu untersuchenden Flüssigkeit[2] fliessen und setzte 2 CC. Nessler's Reagens zu; in einen zweiten Cylinder liess er

[1] J. A. Wanklyn, Water-Analysis etc. London 1876.

[2] Wanklyn nahm nicht das Trinkwasser direct zur Untersuchung, sondern die ersten 50 CC. des Destillats von einem halben Liter der zu untersuchenden Flüssigkeit.

aus einer Bürette eine gewisse Menge einer Salmiaklösung, welche $^1/_{100}$ Mg. Ammoniak im CC. enthielt, einfliessen, füllte destillirtes Wasser bis zur Marke nach, setzte 2 CC. Nessler's Reagens zu und verglich die Farbe der Lösungen, welche in den auf eine weisse Unterlage gebrachten Cylindern enthalten waren. Sind die Lösungen gleich dunkel, so enthalten die 50 CC. der untersuchten Flüssigkeit ebensoviel Ammoniak, als in der angewendeten gemessenen Salmiaklösung enthalten ist; ist die Farbe der Salmiaklösung heller, so wird ein neuer Versuch mit mehr Salmiaklösung, im entgegengesetzten Falle mit weniger Salmiaklösung gemacht und das so lange fortgesetzt, bis die Färbung der Probe der Salmiaklösung gleich ist der der untersuchten Flüssigkeit.

Ich musste für die Bestimmung des Ammoniaks in thierischen Flüssigkeiten diese Methode modificiren. Da durch das im Nessler'schen Reagens im Überschuss vorhandene Kali allmählich Ammoniak aus den stickstoffhältigen Körpern dieser Flüssigkeiten abgespalten wird, so habe ich nicht die zu untersuchende, mit dem Reagens versetzte Flüssigkeit während der ganzen Dauer der Procedur als Vergleichsflüssigkeit behalten und die Salmiaklösung von bekanntem Gehalt der Menge nach in der zu vergleichenden Lösung variirt, da während der hierzu nothwendigen Zeit Ammoniak abgespalten und deshalb die Probe der zu untersuchenden Flüssigkeit bedeutend nachdunkeln würde und das erhaltene Resultat falsch wäre. Ich behielt daher die Salmiaklösung von bekanntem Gehalt zum Vergleich und variirte die Portionen der zu untersuchenden Flüssigkeit. Es ist hierbei zu bemerken, dass auch bei der reinen Salmiaklösung ein Nachdunkeln stattfindet, am schnellsten geschieht dies in den ersten 10 Minuten nach dem Vermischen mit Nessler's Reagens, später ist die Zunahme der Farbenintensität nicht mehr bedeutend; ich habe deshalb bei allen Proben 10 bis 15 Minuten nach dem Vermischen mit dem Reagens gewartet, bevor ich die Farbe derselben mit der der reinen Salmiaklösung verglich.

Die Methode,

welche ich bei der quantitativen Bestimmung des Ammoniaks in thierischen Flüssigkeiten befolgte, ist im Allgemeinen folgende: In ein gegen 120 CC. fassendes Becherglas werden mit einer

Pipette 20 CC. einer kaltgesättigten Kupfersulphatlösung gebracht, sodann wird das Ganze gewogen, mit derselben Pipette 20 CC. der zu untersuchenden Flüssigkeit hinzugefügt und neuerdings gewogen, die Gewichtszunahme ist das Gewicht der zu untersuchenden Flüssigkeitsprobe. Die Mischung wird mit gesättigtem Barytwasser mit Hilfe von neutralem Lackmuspapier[1] sorgfältigst neutralisirt und dann in einen Litermesskolben gebracht; das Becherglas wird mit Wasser wiederholt ausgespült und dieses Spülwasser mit der Flüssigkeit im Kolben vereinigt und Wasser bis zur Marke des Kolbens unter stetem Umschwenken hinzugefügt, filtrirt, das gewonnene Filtrat direct zur Bestimmung des Ammoniaks verwendet — es muss vollkommen klar und farblos sein.

Drei über 100 CC. fassende Bechergläser von ganz gleichen Dimensionen (solche sind sehr leicht zu haben), so dass nach dem Einfüllen von 100 CC. Flüssigkeit mittelst ein und derselben Pipette das Niveau der Flüssigkeiten in allen dreien gleich hoch steht, werden auf den Deckel eines entsprechend grossen, niederen, mit aufgeschliffenem Glasdeckel versehenen Präparatenglases, wie sie von den Anatomen verwendet werden, gestellt; unter dem Glase befindet sich ein weisser Papierbogen. 4 bis 40 CC. (die Menge variirt je nach der Natur der Flüssigkeit, wie wir später bei den einzelnen Flüssigkeiten sehen werden) einer Salmiaklösung, welche 0·01 Mg. Ammoniak im CC. enthält, lässt man aus einer Bürette in einen 100 CC. fassenden Messkolben fliessen und fügt bis zur Marke Wasser hinzu. Der Kolbeninhalt wird in eines der Bechergläser gegossen und unter stetem Umrühren werden 5 CC. Nessler's Reagens zugesetzt. Von dem Probefiltrat werden 40 CC. ebenfalls in einen 100 CC. fassenden Messkolben aus einer Bürette einfliessen gelassen und mit Wasser bis zur Marke der Kolben ausgefüllt; diese Flüssigkeit wird ebenfalls in eines der drei Bechergläser gebracht, 5 CC. Nessler's Reagens unter stetem Umrühren hinzugefügt und nach 10 bis 15 Minuten die Intensität der Färbung mit der der Probe der Salmiaklösung verglichen, sodann auf einem Blatt Papier die Zahl 40 CC. mit + bezeichnet, wenn die Intensität auf Seite des Filtrates grösser, mit —, wenn sie kleiner ist als auf Seite der Salmiaklösung. Ist

[1] Zeitschr. f. physiol. Chem. 3. Band. S. 165.

sie mit — bezeichnet worden, so muss neuerdings eine Probe vom Filtrat mit mehr als 40 CC. genommen und dieses so lange fortgesetzt werden, bis man vor einer Probe endlich das Zeichen + erhält. Ist jedoch bei der ersten Probe schon + vorgesetzt worden — was in der Regel der Fall ist — so stellt man eine neue Probe des Filtrates für das dritte Becherglas in der eben beschriebenen Weise her, bei welcher man nur die halb so grosse Menge der Flüssigkeit, also 20 CC. in unserem Falle in den Messkolben hat einfliessen lassen; wird die Probe auch noch mit + bezeichnet, so wird neuerdings eine Probe hergestellt, bei welcher die Zahl der verwendeten CC. des Probefiltrates neuerdings um die Hälfte verkleinert worden ist, und so fort bis man eine Probe hat, welche mit — bezeichnet ist. Ist die den 20 CC. entsprechende Probe schon mit — bezeichnet, so hat man also sofort den Ammoniakgehalt der Salmiaklösung zwischen dem der + und —Probe eingeschlossen. Ich brauche nicht zu erwähnen, dass die Probe, welche schon mit dem Zeichen versehen worden ist, im Bedarfsfalle beseitigt und das Becherglas für die Aufnahme einer neuen Probe gereinigt wird. Um die Grenzen einander zu nähern, wird eine Probe, welche dem Mittel der Zahl der CC. des Probefiltrats der kleinsten + und der grössten — Probe entspricht, mit der Salmiaklösung verglichen und entsprechend bezeichnet; man fährt in dieser Weise fort, indem man stets das Mittel aus den Zahlen der kleinsten + und der grössten — nimmt, bis die Grenzwerthe nur mehr eine Differenz von 0·3 bis 0·8 CC. zeigen. Aus diesen letzten + und — Grenzwerthen wird das Mittel genommen und zur Rechnung verwendet. Man setzt den Ammoniakgehalt der Volumseinheit der dem Mittel entsprechenden Probe gleich dem der Volumseinheit der der Salmiaklösung; es ist also in den 100 CC. der Probe vom Probefiltrat eben so viel Ammoniak enthalten, als in der Vergleichsprobe der Salmiaklösung — die zugesetzte Menge derselben, also auch die des Ammoniaks ist bekannt. Diese Ammoniakmenge ist in der dem Mittel entsprechenden Menge des Probefiltrates enthalten, man berechnet daraus die im ganzen Liter des Filtrates enthaltene Ammoniakmenge, welche also der zur Herstellung des Filtrates verwendeten und gewogenen Flüssigkeitsmenge entspricht; hieraus berechnet man den Procentgehalt der entsprechenden Flüssigkeit.

Besser als jede weitläufige Beschreibung wird ein Beispiel das Verfahren erläutern; ich verweise auf die ausführlich mitgetheilte Analyse des Menschenharns (Seite 19). Es ist früher angeführt worden, dass ich stets zwei Analysen in vollkommener Übereinstimmung ausgeführt habe, wobei es bei der zweiten Analyse nicht mehr nothwendig ist mit eben so weit auseinander liegenden Grenzen wie bei der ersten zu beginnen; man fängt, die Erfahrung bei der ersten Analyse benützend, mit Grenzen an, welche um 0·5 bis 1·0 CC., oder noch weniger im Sinne des entsprechenden Zeichens von den letzten Grenzen der ersten Analyse abgerückt sind, wie dieses ebenfalls das angeführte praktische Beispiel zeigt.

Diese Beschreibung entspricht der beim Harn und bei der Milch angewendeten Methode, für Blut und Galle jedoch musste diese etwas modificirt werden, und es soll diese Modification bei der Untersuchung dieser Flüssigkeiten selbst angegeben werden. Die Methode selbst habe ich zuerst mit reiner Salmiaklösung geprüft; zuerst wurde eine concentrirtere Lösung von bekanntem Gehalte gemacht, mittelst welcher ich erst die verdünntere, welche 0·01 Mg. Ammoniak, also 0·0314 Mg. Chlorammonium im CC. enthält, hergestellt habe. Mit Hilfe dieser Methode habe ich mittelst der 0·01 Mg. Ammoniak im CC. enthaltenden Lösung den bekannten Gehalt der concentrirteren bestimmt. Wenn ich diesen bekannten Gehalt mit 100% bezeichne, so wurden davon 98·51% durch diese Methode gefunden; es ist dieses Resultat also ein sehr befriedigendes gewesen und ich habe deshalb die Methode sofort an den thierischen Flüssigkeiten selbst geprüft; untersucht wurden Menschenharn, Hundeharn, Kuhmilch, Ochsengalle, Ochsenblut.

Menschenharn. Alle Messgefässe habe ich mit Hilfe einer bestimmten Bürette geaicht, von der ich mich überzeugt hatte, dass die Volumina, welche den obersten Theilstrichen entsprechen, nur ganz unbedeutend von denen der unteren Theilstriche abweichen, so dass diese Differenz vollständig vernachlässigt werden konnte. Der Inhalt aller Messgefässe ist also in Volumseinheiten dieser Bürette angegeben; ich will dieses dadurch anzeigen, dass ich dem Zeichen CC. ein *b* als Index in der Form $CC._b$ beifüge. Der Litermesskolben fasste 1001·85 $CC._b$, die verwendete 20 CC. Pipette 19·90 $CC._b$; der 100 CC. fassende Mess-

kolben ist nicht geaicht, es wurde zu allen Analysen ein und derselbe verwendet.

Das specifische Gewicht des Harns war 1·021.

1. Analyse.

Gewicht von 19·90 CC.$_b$ Kupfervitriollösung mit dem des Becherglases . . . . . 76·0648 Grm.
Dasselbe mit 19·90 CC.$_b$ Harn . . . . . 96·4203 „
Gewicht des Harns . . 20·3555 Grm.

Das Gemisch wird mit Barytwasser neutralisirt, in den Litermesskolben gespült und dieser mit Wasser bis zur Marke unter Umschwenken vollgefüllt; der Kolbeninhalt wird filtrirt, das Filtrat ist klar und farblos.

2. 19·90 CC.$_b$ = 39·80 CC.$_b$ der Salmiaklösung, welche in 1 CC.$_b$ 0·01 Mg. Ammoniak enthält, werden in den 100 CC.-Kolben mittelst der 20 CC.-Pipette gebracht und Wasser bis zur Marke unter Umschwenken nachgefüllt, der Kolbeninhalt in das eine der drei Bechergläser gebracht und unter stetem Umrühren 5 CC. Nessler's Reagens hinzugefügt. In genau derselben Weise wurde bei den nachfolgenden Proben des Filtrats verfahren; der 100 CC.-Kolben wurde natürlich jedesmal sorgfältig gereinigt.

Proben des untersuchten Filtrats.

— 30 CC.$_b$ Mittel aus 35·0 CC.$_b$ und 35·7 CC$_b$ = 35·35 CC.$_b$
— 35 „ 35·35 CC.$_b$ des Filtrats enthalten 39·80.$\frac{1}{100}$ Mg.NH_3
+ 48 „ = 0·0003980 Grm. Ammoniak
+ 41 „ 1001·85 CC.$_b$ des Filtrats enthalten 0·01127 Grm. NH_3, daher
+ 38 „
+ 36·5 „ 20·3555 Grm. Harn ebenfalls 0·01127 Grm. NH_3
+ 35·7 „ 100 Grm. Harn 0·0553 Grm. NH_3 (99·28%).

2. Analyse.

Gewicht von 19·90 CC$_b$ Kupfervitriollösung mit dem des Becherglases . . . . . 71·0131 Grm.
Dasselbe mit 19·90 CC.$_b$ Harn . . . . . 91·3152 „
Gewicht des Harns . . 20·3021 Grm.

Alles übrige ist wie bei der 1. Analyse durchgeführt worden.

Proben des untersuchten Filtrats.

— 34·0 $CC._b$	Mittel aus 35·0 $CC._b$ und 35·5 $CC._b$ = 35·25 $CC._b$
+ 36·0 „	35·25 CC_b des Filtrates enthalten also 0.0003980
— 35·0 „	Grm. NH_3
+ 35·5 „	1001·85 CC_b des Filtrates enthalten also 0·01131 Grm. NH_3, daher
	20·3021 Grm. Harn ebenfalls 0·01131 Grm. NH_3
	100 Grm. Harn enthalten 0·0557 Grm. NH_3 (100%).

Die Übereinstimmung der Resultate ist also eine sehr befriedigende.

Nimmt man zur Vergleichsprobe 100 CC. von der Salmiaklösung, welche 0·01 Mg. im CC. enthält, selbst, so dass die andern Proben ebenfalls concentrirter in Bezug auf das zu untersuchende Filtrat sein müssen, so tritt in diesen Proben in kurzer Zeit Trübung ein, so dass kein Vergleich möglich ist, während die Probe der Salmiaklösung klar bleibt; daraus muss ich schliessen, dass der Menschenharn Substanzen enthält, welche leichter als das Ammoniak durch das Nessler'sche Reagens gefällt werden, da ich bei dieser grossen Verdünnung nicht annehmen kann, dass etwa durch die Anwesenheit gewisser Verbindungen die Fällbarkeit des Nessler'schen Niederschlages vergrössert wird, und da ausserdem die Farbe der Trübung lichter ist als die, welche dem Nessler'schen Niederschlag entspricht.

Ich habe mehrmals beim Menschenharn die Resultate der Analysen in der Weise controlirt, dass ich nochmals die Probe mit der Salmiaklösung, dann mit der Menge des Filtrats, welche der kleinsten positiven Probe und ebenso mit der, welche der grössten negativen Probe, welche somit den beiden zur Rechnung verwendeten Proben entsprachen, anstellte und nun rasch nach einander in jede der Proben 5 CC. Nessler's Reagens brachte, so dass fast gleichzeitig die Proben hergestellt und mit einander sofort verglichen wurden. Die Resultate blieben dieselben, welche ich bei der eben beschriebenen Methode erhalten habe. Nur beim Harn habe ich dieses durchgeführt, da bei den andern Flüssigkeiten die im ersten Momente entstehende grünliche Farbe den Vergleich hindert.

Hundeharn. Nur eine Analyse soll als Beispiel angeführt werden. Das specifische Gewicht des untersuchten Harns war 1·018; das Resultat der ersten Analyse ist 0·07997% (100%) Ammoniak, das der zweiten Analyse 0·08080% (98·97%) Ammoniak. — Die Übereinstimmung ist ebenfalls sehr befriedigend. Bei diesem Harn wurden wie beim Menschenharn 39·80 $CC._b$ der Salmiaklösung für die Vergleichsprobe genommen.

Kuhmilch. Es musste hier eine geringere Concentration der Vergleichsflüssigkeit angewendet werden, da sich sehr bald immer Trübungen der einzelnen Proben einstellten. Ich hatte schliesslich für die Vergleichsprobe nur 6 CC_b der Salmiaklösung aus einer zweiten, mit Hilfe der ersten geaichten Bürette zufliessen lassen, also etwas mehr als den siebenten Theil der beim Harn verwendeten Menge. Die Trübungen rühren offenbar davon her, dass in der Milch ebenfalls Substanzen sind, die leichter als Ammoniak durch das Nessler'sche Reagens gefällt werden, da die gleichconcentrirte Probe einer Salmiaklösung klar bleibt. Die beiden Analysen einer Milch lieferten als Resultate 0·02115% (100%) Ammoniak und 0·02097% (99·13%) Ammoniak. Störend bei den Milchanalysen ist der Farbenton, welchen die mit dem Probefiltrat versetzten Proben zeigen; sofort nach dem Zusatz von Nessler's Reagens werden dieselben gelblichgrün, erst nach zehn Minuten tritt der gelbe Farbenton so vor, dass eine Bestimmung möglich ist. Die Ursachen dieser Erscheinungen sind die ganz geringen Spuren von Kupfer, welche trotz der sorgfältigsten Neutralisation zurückbleiben; versetzt man eine Probe statt mit Nessler's Reagens mit Kalilauge allein, so nimmt die scheinbar farblose Flüssigkeit sofort einen blauen Ton an, dieser gibt mit dem durch Nessler's Reagens hervorgerufenen gelben Ton die Mischfarbe Grün, bis endlich durch das Nachdunkeln das Gelbe überwiegt. Beim Harn ist der grüne Ton nicht erschienen, da von vorneherein infolge des hohen Ammoniakgehaltes das Gelb allein hervortritt.

Rindergalle. Ein geräumiges Becherglas wird gewogen, dann werden 50 CC. Rindergalle mittelst einer Pipette in dasselbe gebracht und neuerdings gewogen, ferner mittelst derselben Pipette 50 CC. Wasser zugesetzt und gewogen; die einzelnen Gewichtsdifferenzen ergaben 51·1182 Grm. Galle und 49·9605 Grm.

Wasser; nach gründlichem Vermischen der Galle und des Wassers wurde das Gemisch filtrirt. Zu 19·90 CC.$_b$ (mit der Pipette gemessen) kaltgesättigter Kupfervitriollösung werden 2.19·90 CC.$_b$ = 39·80 CC.$_b$ der verdünnten Galle hinzugesetzt und der übrige Theil der Analyse, wie früher angegeben worden ist, durchgeführt. Zur Vergleichsprobe habe ich nur 4 CC.$_b$ der Salmiaklösung nehmen können, da sehr rasch Trübungen bei den Proben eintraten, veranlasst durch die durch Nessler's Reagens leichter als Ammoniak fällbaren Substanzen.

Die infolge dieser Abänderung nothwendige Änderung in der Rechnung ist natürlich leicht ersichtlich. Ich will die Resultate nur einer Analyse anführen; die erste Probe ergab 0·00282% (98·63%) Ammoniak, die zweite Probe 0·00285% (100%) Ammoniak. Da also das Ammoniak geradezu nur in Spuren in der Galle vorkommt, so ist die Bestimmung bei derselben auch schwieriger als bei den anderen Flüssigkeiten; auch hier tritt anfangs der bei der Milch erwähnte grünliche Farbenton der Probe aus denselben Gründen auf. Hiezu kommt noch eine Störung bei der Vergleichsprobe; ich konnte keine länger als $^3/_4$ Stunden benützen, da bei der grossen Verdünnung eine Zersetzung eintrat mit Ausscheidung von Quecksilberjodid in Form rother Krystalle, woher der röthliche Farbenton der Probe rührt, der bei seinem Auftreten natürlich die Vergleichung unmöglich macht.

Rinderblut. 100 CC., 105·2466 Grm. Ochsenblut wurden mit 100 CC., 100·0469 Grm. Wasser gemischt, bei den einzelnen Proben 39·80 CC.$_b$ Kupfersulfatlösung mit 79·60 CC.$_b$ des verdünnten Blutes vermengt, mit Barytwasser sorgfältigst neutralisirt und zu 1001·85 CC.$_b$ mit Wasser ergänzt u. s. w.; für die Vergleichsprobe wurden 6 CC$_b$ der Salmiaklösung verwendet, 15 Minuten nach dem Vermischen mit Nessler's Reagens gewartet und dann erst verglichen. Das Nachdunkeln war beim Blut besonders auffallend und es wurde genau dieselbe Zeit hindurch bei allen Versuchen gewartet (15 Minuten), bis der Vergleich vorgenommen wurde. Die beiden Proben einer Analyse ergaben als Resultate: 0·00787% (100%) Ammoniak und 0·00776% (98·59%) Ammoniak.

Ich habe Schlössing's Methode beim Menschenharn geprüft und wie andere Autoren schon angeben (Hallervorden[1]) gefunden, dass nach 48 Stunden noch Ammoniak in der Luft der Glocke nachzuweisen war und dass nach dieser Zeit die mit dieser Methode gefundene Ammoniakmenge zu gering ist. Beim Hundeharn erging es mir mit dieser Methode wie Walter[1], nach 8 Tagen war noch Ammoniak in der Glockenluft nachzuweisen, trotzdem erhielt ich bei der Analyse immer viel zu grosse Mengen desselben, es sind also durch die Kalkmilch in diesem Harn stickstoffhältige Substanzen zerlegt worden; Munk und Salkowski[1] erhielten beim Hundeharn, wenn nur Fleisch verfüttert worden ist, gute Resultate.

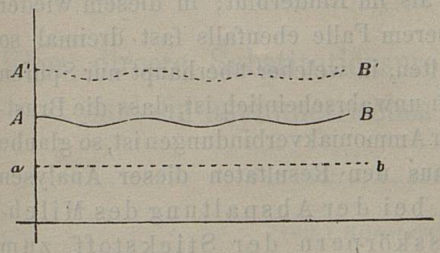
Es scheint daher die Brauchbarkeit dieser Methode beim Hundeharn von der Nahrung abzuhängen; ich habe immer den Harn von Thieren untersucht, welche dem Institute zur Vertilgung übergeben und daselbst nicht mehr gefüttert worden sind, sie haben also wahrscheinlich gemischte Kost erhalten. Bei demselben Hundeharn, von dem ich früher (Seite 21) die nach der colorimetrischen Methode gewonnenen Resultate mitgetheilt habe, wendete ich auch Schmiedeberg's Methode an und erhielt damit beinahe um 20% zu niedrige Resultate. Das Mittel aus dem mit Hilfe der colorimetrischen Methode gewonnenen Resultate ist 0·08038% (100%) Ammoniak und nach Schmiedeberg's Methode erhielt ich 0·06445% (80·18%) Ammoniak. Es ist also durch das Platinchlorid trotz des Äther-Alkoholzusatzes nicht alles Ammoniak gefällt worden; ich dunstete auf dem Wasserbade bei 60° Celsius das von dem durch Platinchlorid erzeugten Niederschlag abgelaufene Filtrat ein — es ging dieses sehr rasch, da ja der Äther-Alkohol mit etwas Wasser rasch verdunstet — und ich erhielt beim Erkalten neuerdings Krystalle, die ich auf einem Filter sammelte, mit Äther-Alkohol auswusch und nach dem Verdunsten desselben mit etwas Salzsäure und Zink reducirte. Im Filtrate erhielt ich mit Nessler's Reagens einen sehr starken rothbraunen Niederschlag, und durch Kalkmilch wurde in einem Becherglase reichlich Ammoniak ausgetrieben, das ich

[1] l. c.

mit rothem Lackmuspapier leicht nachweisen konnte. Bei einem andern Hundeharn habe ich das Filtrat im Vacuum über Schwefelsäure eingeengt, wozu ich zwei Tage brauchte, so dass das Platinchlorid statt 24, dreimal 24 Stunden mit dem Harn in Berührung war; auch hier konnte ich in dem ebenso, wie ich früher beschrieben habe, gewonnenen Filtrate mit Hilfe von Nessler's Reagens Ammoniak nachweisen und es ebenso durch Kalkmilch aus demselben austreiben. Diese Beobachtung war bei jedem analysirten Hundeharn bezüglich der Schmiedeberg'schen Methode zu machen. Wenn auch die Schwankungen des Ammoniakgehaltes des Harns gross sind — die Einflüsse auf dieselben sind durch verschiedene Arbeiten klargelegt worden — so interessirt es doch, das Verhältniss des in Form von Ammoniak ausgeschiedenen Stickstoffes zur Gesammtmenge desselben im Harn in einem concreten Falle zu kennen. Ich habe bei Menschenharnen dasselbe mehrmals bestimmt, nur ein Beispiel will ich anführen. Das specifische Gewicht eines Nachmittagharns war 1·021, die colorimetrische Methode gab in zwei Proben 0·05541% (99·46%) Ammoniak und 0·05571% (100%) Ammoniak, also im Mittel 0·05556% Ammoniak. Die Menge des nach der Seegen'schen Methode bestimmten Stickstoffes war 1·008% Ammoniak. Der 18. Theil des gesammten im Harn enthaltenen Stickstoffes wurde in Form von Ammoniak ausgeschieden, so dass die Lehre, dass der Stickstoff wesentlich in Form von Harnstoff und nicht von Ammoniak ausgeschieden werde, nicht mehr aufrecht zu erhalten ist.

Zum Schlusse muss ich die Frage erörtern, ob die Resultate, die man in Bezug auf die Rolle des Ammoniaks mit den weniger zuverlässigen Methoden erhalten hat, aufrecht bleiben. Zunächst haben Munk und Salkowski mit der Schlösing'schen Methode zuverlässige Resultate erhalten, indem sie reine Fleischfütterung anwendeten, während ich die Methode bei gemischter Nahrung geprüft habe. Hallervorden hat bei Menschenharn ebenfalls zuverlässige Resultate erhalten. Die von Walter nach Schmiedeberg's Methode gewonnenen Resultate bleiben ebenfalls aufrecht, da bei Schmiedebergs Methode der Fehler dadurch bedingt wird, dass durch Äther-Alkohol nicht alles Chlorplatinammonium aus dem Harn gefällt wird; da nun stets die-

selben Flüssigkeitsvolumina unter den gleichen äusseren Verhältnissen angewendet wurden, so ist die bei jeder Analyse gelöst gebliebene Menge fast immer dieselbe gewesen. Wenn nun in der nebenstehenden Figur die Curve *AB* die Schwankungen der Ammoniakmenge bei einer Untersuchungsreihe darstellt, so stellte die zur Abscissenachse parallele Gerade *ab* die Curve der gelöst gebliebenen Ammoniakmenge dar. Die wahre Curve A^1B^1 erhält man durch Addition beider, sie zeigt genau dieselben Schwankungen wie *AB*, nur ist sie zu dieser parallel von der Abscissenachse weiter abgeschoben. Da die Resultate Walter's nicht auf den absoluten Zahlen, sondern auf diesen Schwankungen ruhen, so bleiben sie unverändert.



Schliesslich will ich die Resultate der mitgetheilten Analysen in einer kleinen Tabelle zusammengestellt überblicken.

Ammoniakmengen.

Flüssigkeit	Mittel aus den zwei Analysen
Menschenharn, spec. Gew. 1·021 . . .	0·05550%
Hundeharn, spec. Gew. 1·018	0·08038%
Kuhmilch	0·02106%
Rinderblut	0·00781%
Rindergalle	0·00283%

Die Analysen der drei letzten in der Tabelle enthaltenen Flüssigkeiten sind besonders zu berücksichtigen, da sie an derselben Thierart, wenn auch nicht bei demselben Thiere gewonnen sind; ich habe hiezu noch zu bemerken, dass ich viele Analysen dieser Flüssigkeiten gemacht habe, und immer den in der Tabelle

enthaltenen Resultaten sehr nahestehende erhalten habe. In der Kuhmilch ist also immer bedeutend mehr Ammoniak (in unserem Falle fast dreimal so viel) als im Rinderblut; in diesem wieder ist bedeutend mehr (in unserem Falle ebenfalls fast dreimal so viel) als in der Galle enthalten, in welcher überhaupt nur Spuren vorkommen. Da es für mich unwahrscheinlich ist, dass die Brustdrüse ein Secretionsorgan für Ammoniakverbindungen ist, so glaube ich berechtigt zu sein, aus den Resultaten dieser Analysen schliessen zu dürfen, dass bei der Abspaltung des Milchfettes aus den Eiweisskörpern der Stickstoff zum Theil als Ammoniak abgespalten wird.

Ferner ist es mir ebenfalls nicht sehr wahrscheinlich, dass die Leberzellen bei der Gallensecretion das Ammoniak im Blute zurückhalten sollen, sondern ich glaube die Vermuthung aussprechen zu dürfen, dass in den Leberzellen das Ammoniak in der Weise umgewandelt werde, wie es für die Ammoniakverbindungen im Thierkörper nachgewiesen worden ist, dass also die Leber bei der Erhaltung der Alkalescenz des Blutes eine Rolle spielt. Ich habe mich begnügt, diese Thatsachen vermuthungsweise auszusprechen, da ich nicht ihretwegen die Arbeit unternommen habe, sondern um eine exacte Methode des Nachweises und der Bestimmung des Ammoniaks zu gewinnen.

Einen Theil der Arbeit habe ich in dem Laboratorium des Herrn Prof. Barth ausgeführt; für die Freundlichkeit, mit welcher er und Herr Dr. Goldschmiedt mir das Laboratorium mit allen Mitteln zur Verfügung gestellt haben, erlaube ich mir meinen besten Dank abzustatten. Den Schluss der Arbeit, die Bestimmung des Ammoniaks in den thierischen Flüssigkeiten selbst, habe ich im k. k. Thierarzneiinstitute ausgeführt.

Über directe Substitutionsproducte des Azobenzols und ein asymmetrisches Triamidobenzol.

Von Prof. J. V. Janovsky.

(Mit 7 Holzschnitten.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 3. April 1884.)

In meiner im Jahre 1882 (s. d. Berichte) veröffentlichten Arbeit: „Über die Nitroderivate der Azobenzolparasulfosäure" habe ich nachgewiesen, dass durch Nitrirung der Parasulfosäure des Azobenzols zwei Mononitrosäuren und durch fortgesetztes Nitriren eine Dinitrosäure gebildet wird. Die Stellungsfrage dieser Dinitrosäure musste damals offen bleiben, weil bei der bedeutenden Anzahl der Dinitrosulfosäuren des Azobenzols (es gibt 64 Ortsisomerien) die Stellung erst dann bestimmt werden konnte, wenn die Stellung der Mononitrosäuren gekannt waren.

Die Stellung der Mononitrosäuren wurde von mir in der Abhandlung über Nitro- und Amidoderivate des Azobenzols (s. d. Berichte Jahrg. 1883, p. 714) festgestellt und nachgewiesen, dass beim Nitriren mit einer Salpetersäure von 1,40 V. G. vorwiegend eine Nitrosäure entsteht, die beim Abbau in Sulfanilsäure und Paraphenylendiamin zerfällt, somit der Formel

$$\underset{(4)}{SO_3H}.\underset{(1)}{C_6H_4}N=\underset{(1)}{N}.\underset{(4)}{C_6H_4}.NO_2$$

entspricht.

Da nun eine Bestimmung der Stellung einer Dinitrosulfosäure, welche bei directer Nitrirung der Azobenzolparasulfosäure resultirt, wegen der vielen Isomerien unmöglich war, so studirte ich erst den Einfluss der Salpetersäure auf die oben erwähnte Paranitroparasulfosäure, bei welcher die Anzahl der Isomerien bedeutend geringer war (4), um dieselbe dann mit der durch directe Nitrirung erhaltenen zu vergleichen.

Um Jeden der Mühe zu überheben, sich die vielen Isomerien berechnen zu müssen, seien dieselben in Folgendem aufgezählt:

In erster Reihe ist zu berücksichtigen, dass die Monosulfosäure des Azobenzols drei Isomerien besitzt, von denen eine (1,4) bekannt. Durch Eintritt eines Elementes oder einer von der Sulfogruppe verschiedenen Gruppe wächst die Anzahl der Isomerien auf 18.

Bezeichnen wir die Kerne mit I und II und nehmen an, dass die Sulfogruppe in I steht, die Nitro- (oder andere) Gruppe in II, so resultiren für die Ortho-, Meta- und Parasulfosäure je drei Isomerien im Kerne II, also zusammen 9 Isomerien. Tritt die substituirende Gruppe neben der Sulfogruppe in den Kern I, so erhalten wir für die Sulfogruppe in der Orthostellung die Isomerien: 1,2,3 — 1,2,4 — 1,2,5 — 1,2,6, wobei die SO_3H-Gruppe in 2 zu denken ist; für die Sulfogruppe in 3 (also Metastellung) die Isomerien: 1, 3—2, 1, 3—4, 1, 3,—5, endlich wenn die Sulfogruppe in der Parastellung steht die Isomerien: 1, 4—2 (identisch mit 1,4—6) und 1,4—3 (identisch mit 1,4,—5) — zusammen also 18 Isomerien.

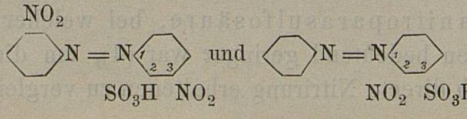
Die Dinitrosulfosäuren besitzen 64 Isomerien; die erste Art derselben entsteht, wenn die Sulfogruppe im Kern I, die Nitrogruppen im Kern II sind, und zwar für die Sulfogruppe in der Orthostellung sind im zweiten Kerne 6 Isomerien möglich, somit für drei Stellungen der Sulfogruppe 18 Isomerien, die zweite Art der Isomerien entsteht, wenn eine Nitrogruppe im Kern II, die andere aber neben der Sulfogruppe im Kern I sich befindet. Die Stellung der Sulfogruppe und Nitrogruppe zur Azogruppe ist dann:

für die Sulfogruppe in der Orthostellung (N=N in der Stellung 1) gedacht = 1,2,3 — 1,2,4 — 1,2,5, — 1,2,6 . . . . . = 4 Isomere,

für die Sulfogruppe in der Metastellung = 1, 3, 2 [1]

— 1, 3, 4, — 1, 3, 5 — 1, 3—6 . . . . . = 4 Isomere,

---

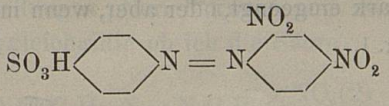
[1] Die Stellungen 1, 2, 3 und 1, 3, 2 sind hier nicht identisch, weil drei Substituente vorhanden  und

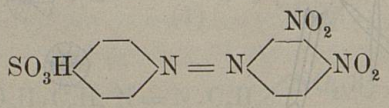
schliesslich für die Sulfogruppe in der Parastellung
= 1, 4, 2 (identisch mit 1, 4—6) und 1, 4, 3
(identisch mit 1, 4—5) . . . . . = 2 Isomere,
Summe 10 Isomere.

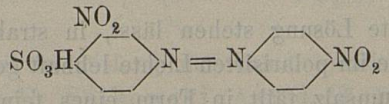
Da nun ebenfalls die Nitrogruppe im Kerne II in drei Stellungen möglich ist, so ist die Zahl der Isomerien = 30.

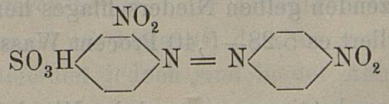
Die dritte Art der Isomerie entsteht dann, wenn beide Nitrogruppen neben die Sulfogruppe in den Kern I treten; es sind, wie leicht verständlich, 16 Isomerien denkbar, und zwar 6 für die Orthostellung, 6 für die Metastellung und 4 für die Parastellung der Sulfogruppe. Die Anzahl der möglichen Isomerien ist somit $18 + 30 + 16 = 64$.

Wie oben erwähnt, beschränkt sich die Anzahl wesentlich im vorliegenden Falle dadurch, dass ich von der Parasulfosäure und für die Dinitroproducte von der Parasulfoparanitrosäure ausging. Aus der letzteren sind nur folgende vier Isomerien möglicherweise zu erhalten.

1. 

2. 

3. 

4. 

Die Dinitrosäure erhält man durch Erhitzen[1] der Paranitrosulfosäure mit der $4^1/_2$fachen Menge einer Salpetersäure von 1,48 — 1,50 V. Gewicht; wird die Lösung nachher mit Wasser gemischt, circa 2 Volume, so erstarrt das Ganze zu einem Magma

[1] Das Erhitzen wird so lange fortgesetzt, bis das Kalisalz (unter dem Mikroskope) nicht mehr tafelförmig, sondern in Nadeln krystallisirt.

von Krystallen; durch Umkrystallisiren und starkes Einengen (unter stetigem Wasserzusatz, um die Salpetersäure möglichst zu entfernen) wird die Säure gereinigt. Ihre Formel durch Analysen festgestellt ist, $C_{12}H_7(NO_2)^2.N_2SO_3H$. Das Wasser konnte nicht bestimmt werden.

Der Schwefelgehalt der Säure wurde = 9,06 statt 9,09,
der Stickstoffgehalt = 12,22 „ 11,93
gefunden.

Die Salze der Säure sind sehr schwer im Wasser löslich und krystallisiren nur in mikroskopischen Krystallen.

Das Kaliumsalz fällt in gelben Krystallen, ebenso das Natronzalz und wäre die Säure als Reagenz auf Alkalien der Pikrinsäure jedenfalls vorzuziehen. Versuche zu diesem Zwecke über die Löslichkeit sind im Gange und werde ich die Resultate später veröffentlichen.

Die Säure krystallisirt sich in Formen wie beistehende Figur 1 entweder in abgerundeten Nadeln, oder, wenn die wässerige Lösung stark eingeengt, oder aber, wenn man die ausgebrei-

Fig. 1.

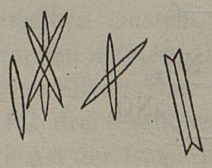
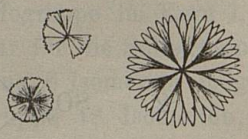


Fig. 2.



tete concentrirte Lösung stehen lässt, in strahligen Krystallen (Fig. 2), welche im polarisirten Lichte lebhaft gefärbt erscheinen.

Das Kaliumsalz fällt in Form eines fein krystallinischen perlmutterglänzenden gelben Niederschlages heraus; an der Luft getrocknet verliert es 5,28—5,40 Procent Wasser beim Erhitzen auf 140° C.

Die Kaliumbestimmung ergab im Mittel 10,02 (und zwar 9,80 bis 10,24 Procent) = statt 10,00 Procent.

Die Wassermenge ist grösser als 1 Molekül Wasser, entspricht = (theor. 4,46).

Die Formel = $C_{12}H_7(NO_2)^2.N_2.SO_3Ka + aq$.

Unter dem Mikroskope zeigt es feine, im polarisirten Lichte ungefärbte Nadeln.

Das Bariumsalz ist ein gelber Niederschlag, der in Wasser sehr schwer löslich und nur schwierig aus heissem Wasser umkrystallisirbar ist. Dasselbe liefert bei der Analyse: 16,28 Baryum statt 16,33; es krystallisirt unter dem Mikroskope in warzenförmigen Krystallen.

Die Formel ist $(C_{12}H_7(NO_2)^2.N_2.SO_3)_2Ba$.

Das Natronsalz krystallisirt mikroskopisch in feinen platten Nadeln, die in heissem Wasser leicht, in kaltem schwer löslich sind.

Wird die Dinitrosäure reservirt abgebaut, so liefert sie ein stark gelb färbendes Product, dessen Untersuchung ich mir vorbehalte.

Bei völligem Abbau liefert die Säure Sulfanilsäure, somit sind nur zwei Isomerien möglich, und zwar die auf pag. 3 mit 1. und 2. bezeichneten; der Abbau war mir aber besonders darum wichtig, weil ich zu einem asymmetrischen Triamidobenzol auf diesem Wege gelangen konnte, einem Triamidobenzol, dessen Stellung a priori bekannt und zwar 1, 2, 4 (mit 1, 3, 4 identisch), gleichgiltig ob ich die Säure

$$SO_3H.C_6H_4.N=\underset{(1)}{N}C_6H_3\begin{matrix}NO_2(2)\\NO_2(4)\end{matrix}$$

oder die Säure

$$SO_3H.C_6H_4\,N=\underset{(1)}{N}.C_6H_3\begin{matrix}NO_2(3)\\NO_2(4)\end{matrix}$$

reducirte.

Mit Sicherheit ist bislang nur das benachbarte Triamidobenzol 1, 2, 3 von Hr. Salkowski (Ann. d. Ch. 163, p. 23) dargestellt worden, durch Erhitzen der Triamidobenzoësäure. Über das asymmetrische ist nur bekannt, dass es aus α.Dinitranilin entsteht, die Reactionen jedoch sind in der Abhandlung nicht angeführt.

A. W. Hofmann hat dasselbe nicht durch Reduction des Dinitranilins (1, 3, 4) erhalten können, sondern nachgewiesen, dass Dinitranilin beim Abbau Phenylendiamin (para) liefert.

Durch Abbau der Dinitroazobenzolparasulfosäure entsteht jedoch ein Triamidobenzol. Der Abbau wurde mit Zinn und Salzsäure ausgeführt, die Masse unter den üblichen Cautelen ein-

gedampft und zuerst mit wenig Wasser behandelt, wobei die Hauptmenge der Sulfanilsäure zurückblieb, die umkrystallisirt und bestimmt wurde. Dieselbe ist übrigens mikroskopisch nicht zu verwechseln, wie auch sich ihr Verhalten gegen Bromwasser gut charakterisirt.[1]

Die Salzsaure-Base wurde mit Kaliumcarbonat frei gemacht, mit Äther ausgeschüttelt und nach dem Verdunsten in das Hydrochlorat überführt; dasselbe krystallisirt in schönen sich leicht roth färbenden Nadeln. Durch Destillation des reinen Hydrochlorates mit Kaliumcarbonat lässt sich die Base rein darstellen. Dieselbe erstarrt in der Vorlage zu strahligen Krystallen, die sich leicht verfärben. Der Schmelzpunkt wurde zu 132—133° C. gefunden.

Die Base (aus dem Hydrochlorat rein dargestellt) gab bei der Verbrennung einen niedrigeren Stickstoffgehalt 33,08 (statt 34,14), da ich bis jetzt nicht genügende Quantitäten hatte, um sie durch Umkrystallisiren zu reinigen. Die Reactionen der Base sind sehr charakteristisch. Rein ist sie vollkommen weiss, verfärbt sich leicht und wird röthlich.

Oxydationsmittel, wie Eisenchlorid und Kaliumchromat färben die reine (destillirte) Base grün (smaragdfarbig). Diese Reaction ist höchst empfindlich und gelingt mit 1 Mgr. Base in 10 CC. Wasser; die unreine Base wie auch das Hydrochlorat färben Oxydationsmittel zuerst violett dann grün. Platinchlorid fällt bei Zusatz von Alkohol ein krystallinisches gelbrothes Pulver.

Das Hydrochlorat krystallisirt in langen Nadeln oder auch aus concentrirter Lösung in concentrisch gruppirten feinen Nadeln; es färbt sich an der Luft braunroth.

Aus der Synthese geht hervor, dass die Base die Stellung 1, 2, 4[2] hat, also ein asymmetrisches Triamidobenzol ist.

Von dem in den Ann. d. Chemie Bd. 163, p. 23, von Herrn Salkowski beschriebenen Triamidobenzol unterscheidet es sich wohl durch die oben angeführten Reactionen[3] und Schmelzpunkt

---

[1] Sie liefert Tribromanilin mit Bromwasser, Schm. p. 119.

[2] Dieses Triamidobenzol müsste identisch sein mit dem aus den Chrisoidin dargestellten, Jahresb. 1877, p. 490, über dessen Reactionen die Abhandlung keinen Aufschluss gibt.

[3] Das benachbarte Triamidobenzol wird mit Ferichlorid violett, dann braun und Nitroschwefelsäure dunkelblau. Schmelzp. = 103° C.

wesentlich — über das zweite Triamidobenzol, welches Herr Salkowski aus Dinitranilin erhielt, gibt er in der Abhandlung (Annal. d. Chemie, Bd. 174, p. 266) nichts Näheres an und hat weder den Schmelzpunkt noch irgend welche Reactionen dort erwähnt. Das von mir erhaltene asymmetrische Triamidobenzol entspricht dem von den Herren Barth und Schreder erhaltenen Oxyhydrochinon 1, 2, 4. — Über die weiteren Reactionen der Base behalte ich mir vor, später zu berichten.

Aus Obigem erhellt, dass nur noch zwei Formeln für die Dinitrosulfosäure möglich sind, entweder die Formel

$$SO_3H.C_6H_4N=\underset{(1)}{N}\,C_6H_3\begin{matrix}NO_2(2)\\NO_2(4)\end{matrix}\quad\text{oder}\quad\begin{matrix}(3)\\(4)\end{matrix}$$

da beide beim Abbau dasselbe Triamidobenzol geben müssen.

Die zweite Formel erscheint mir wahrscheinlicher nach dem Verhalten der Azoverbindungen gegen Salpetersäure. Ich habe nachgewiesen, dass bei der Nitrirung der Azobenzolparasulfosäure vorwiegend Paranitroparasulfosäure neben Metanitrosulfosäure entsteht.

Durch directes Nitriren der Azobenzolsulfosäure mit 1,48er Säure entsteht die von mir oben beschriebene Dinitrosäure fast ausschliesslich (Ausbeute 97 Procent), so dass anzunehmen ist, dass die Para- und Metanitrosäure dieselbe Dinitrosäure geben, deren Stellung im zweiten Kerne desshalb 1, 3, 4 (N in 1.) sein müsste. Sicher kann dies aber nur durch reservirten Abbau festgestellt werden und sind diesbezügliche Versuche im Gange.

Um übrigens den Verlauf der Reactionen und den Eintritt der Nitrogruppen in Azoverbindungen zu studiren, habe ich das von Laurent und Gerhardt beschriebene Nitro- und Dinitroazobenzid dargestellt. Man erhält es am besten durch vorsichtiges Nitriren des Azobenzols mit einer Säure von 1,51 V. G. Die Trennung des Mono- und Dinitroproductes gelingt leicht mit Essigsäure oder besser Aceton, letzteres löst das Mononitroazobenzol schon in der Kälte, während Dinitroazobenzol fast ganz ungelöst bleibt. Letzteres krystallisirt auch in siedendem Aceton in prachtvollen orangerothen Nadeln. Das Mononitroproduct aus kaltem Aceton und Alkohol in gelben Nadeln.

Durch Sulfirung des Mononitroazobenzols glaubte ich die Paranitrosäure des Azobenzols zu erhalten, es entstehen aber andere Producte, mit deren Untersuchung ich eben beschäftigt bin; jedenfalls ist es nicht gleichgiltig für die Stellung, welche Säure zuerst reagirt. Die Stellungsfrage des Nitroazobenzols muss ebenfalls zuerst sichergestellt werden und gedenke ich in nächster Zeit darüber zu berichten.

Monobromparasulfosäure des Azobenzols.

Die directen Substitutionsproducte des Azobenzols mit Brom hat Werigo[1] eingehend untersucht und unter anderen auch eine Dibromazobenzolsulfosäure beschrieben. Monosubstitutionsproducte sind nicht bekannt.

Da durch Einwirkung von Brom und Hallogenen überhaupt nur symmetrische Disubstitutionsproducte entstehen und auch auf anderem Wege, wie durch Oxydation substituirter Amine und Reduction substituirter Nitrokörper nur solche gebildet werden können, ging ich von der Azobenzolparasulfosäure aus. Durch Bromiren der Azobenzolparasulfosäure unter Wasser mit 1 Molekül Brom entsteht eine, beim Verdünnen herauskrystallisirende Säure, die äusserlich eine grosse Ähnlichkeit mit der Parasulfosäure besitzt; bei langsamer Krystallisation aber scheidet sie sich in feinen Nadeln ab, während die Parasulfosäure in sechsseitigen Blättern krystallisirt.

Fig. 3.

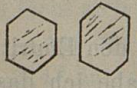
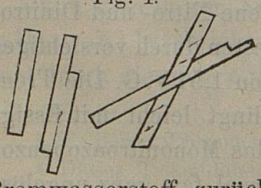


Fig. 4.



Unter dem Mikroskope sind die Säuren ganz verschieden, die Azobenzolparasulfosäure wie Fig. 3, die Bromazobenzolparasulfosäure wie Fig. 4. Die Säure ist, getrocknet, goldgelb, glänzend und in heissem Wasser leicht löslich.

Die Analyse der bei 130° C. getrockneten Säure ergab Brom = 24,06 statt 23,46 — und erklärt sich der höhere Bromgehalt dadurch, dass die Säure leicht Bromwasserstoff zurückhält. Der Schwefelgehalt war = 8,88 statt 9,39. Die lufttrockene Säure gab Wasser (direct bestimmt)

[1] S. A. 135. p. 178, 165, p. 189.

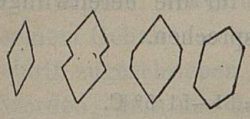
= 13,448 statt 13,670 für 3 aq. und ergiebt sich daraus die Formel: $C_{12}H_8Br\,N_2 . SO_3H + 3$ aq.

Dampft man die Lösung der Säure ein, ohne dass früher der bei der Darstellung entstehende Bromwasserstoff entfernt wurde, so färbt sich die Lösung braun und setzt eine lachsfarbige in Wasser kaum lösliche Bromhydrazosulfosäure ab.

Die Salze der Monobromazobenzolparasulfosäure krystallisiren sehr gut, sind in heissem Wasser leicht, in kaltem schwer löslich.

Das Kaliumzalz scheidet sich beim Neutralisiren der Säure als seideglänzender Niederschlag aus, der orangegelb gefärbt ist. Beim Umkrystallisiren erhält man sehr gut ausgebildete Blättchen beistehender Form, Fig. 5.

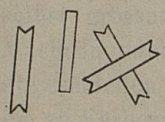
Fig. 5.



Der Kaliumgehalt ist 10,26 (th. 10,30), der Wassergehalt 0,12 gefunden worden; das Salz krystallisirt wasserfrei und besitzt die Formel: $C_{12}H_8Br\,N_2 . SO_3Ka$.

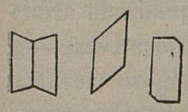
Das Natronsalz krystallisirt in perlmutterglänzenden orangegelben Nadeln wasserfrei und enthält Natrium = 6,06 (statt 6,32), es entsteht selbst in verdünnten Lösungen von Natriumsalzen als feiner Niederschlag.

Fig. 6.



Das Baryt und Calciumsalz sind in Wasser, selbst in kochendem, nur sehr schwer löslich und krystallisiren mikroskopisch in feinen Nadeln, die zu Warzen gruppirt sind; sehr charakteristisch sind das Zinksalz und Bleisalz, ersteres krystallisirt in Blättern, die in heissem Wasser leicht löslich sind; die Form ist wie in beistehender Figur 7.

Fig. 7.



Die Löslichkeitsbestimmungen konnten bislang wegen Mangel an Materiale nicht ausgeführt werden.

Die Bromazobenzolparasulfosäure ist eine sehr starke Säure und deplacirt Salzsäure und Salpetersäure aus den Alkaliverbindungen derselben leicht in der Kälte — in der Wärme werden aber ihre Salze zersetzt.

Bei völligem Abbau mit Zinn und Salzsäure liefert die Säure Sulfanilsäure und ein Bromamidobenzol. Behufs Reindarstellung

des letzteren wurde der von Salzsäure möglichst befreite Rückstand mit Kalilauge übersättigt und mit Wasserdampf überdestillirt. Das Bromamidobenzol geht milchig über, erstarrt aber zu weissen Nadeln, die sich an der Luft röthen. Der Schmelzpunkt des umkrystallisirten Productes war: 63,5 — 64,0 ° C., somit ist das Bromamidobenzol in der Stellung 1, 4.[1]

Die Bromsulfosäure des Azobenzols, die durch directe Bromirung entsteht, entspricht somit der Formel

$$\underset{(4)}{SO_3H} : \underset{(4)}{C_6H_4} \underset{(1)}{N} = \underset{(1)}{N} . \underset{(4)}{C_6H_4} . Br$$

Schliesslich fühle ich mich verpflichtet Herrn Assistenten K. Tollich und Herrn R. Ch. Centner für die bereitwillige Hilfe bei dieser Arbeit meinen Dank auszusprechen.

---

[1] Siehe Beilstein p. 878. Ortho. Schmp. = 31—51·5° C.
Meta „ = 18—18·5° C.
Dara „ = 63·5° C.

Über das Morin. I.

Von **Rudolf Benedikt** und **Karl Hazura.**

(Aus dem chemischen Laboratorium der technischen Hochschule in Wien.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 3. April 1884.)

Das Färbevermögen des Gelbholzes (von *Morus tinctoria*) wird vornehmlich auf Grund der eingehenden Arbeiten von Chevreuil, Wagner, Hlasiwetz und Pfaundler allgemein seinem Gehalte an zwei Farbstoffen, dem Morin und dem Maclurin zugeschrieben. Dabei ist aber, wie uns scheint, übersehen worden, dass aus den meisten im Handel vorkommenden Gelbholzextracten auch nicht einmal geringe Mengen dieser Körper abgeschieden werden können und dass solche Extracte dennoch beim Färben ausgezeichnete Resultate geben. Wir haben selbst grössere Mengen Gelbholz ausgekocht, das Morin und Maclurin nach der Vorschrift von Hlasiwetz und Pfaundler abgeschieden und sodann durch Eindampfen der Mutterlaugen ein zu Färbezwecken vorzüglich geeignetes Extract erhalten.

Nach Versuchen, welche in der Fabrik des Herrn R. Geigy in Basel ausgeführt wurden und für deren Mittheilung wir Herrn Dr. Klaye zum grössten Danke verpflichtet sind, ist das Maclurin überhaupt kein eigentlicher Farbstoff, da es mit Thonerde gebeizte Fasern nur ganz schwach und zwar schmutzig braungelb anfärbt, wogegen reines Morin in gleicher Weise ausgefärbt, ausserordentlich intensive und echte, rein gelbe Töne gibt.

Morin ist in Wasser sehr schwer löslich. Nach Wagner bedarf 1 Theil Morin zu seiner Lösung 4000 Theile Wasser von 20° C. und 1060 Theile Wasser von 100° C.

Literatur: Chevreuil: La chimie appliquée à la teinture II 150. R. Wagner, J. f. prakt. Chemie. 51. 82. Delffs, Denkschrift zur Jubelfeier von Dr. Chelius. 1862. Hlasiwetz und Pfaundler, Sitzungsberichte der k. Akad. 48. II. 10 und 50. II. 6. Benedikt, Berl. Ber. S. 605. Löwe, Zeitschrift f. analyt. Chemie. 14. 112. Stein, J. B. 17. 596.

Trotzdem scheiden sich bei der Extractfabrikation beim Concentriren der Gelbholzauszüge nicht immer Krystallisationen von Morin aus. Solche Extracte enthalten den Farbstoff nicht etwa in Form der löslicheren Kalkverbindung, da auch beim Ansäuern ihrer wässerigen Lösung kein Morin ausfällt. Schreibt man ihr Färbevermögen dennoch einem Gehalte an Morin zu, so bleibt nur die Annahme übrig, dass dieses durch irgend einen Extractivstoff in Lösung gehalten werde. Sonst müsste die Existenz eines bisher noch nicht isolirten Farbstoffes im Gelbholze und den daraus dargestellten Präparaten zugegeben werden.

Nach Hlasiwetz und Pfaundler zerfällt Morin beim Erwärmen mit Natriumamalgam glatt in Phloroglucin nach der Gleichung

$$C_{12}H_{10}O_6 + H_2 = 2C_6H_6O_3.$$

Wir durften demnach erwarten, dass Phloroglucin mit passenden Oxydationsmitteln behandelt, in Morin verwandelt werden könne:

$$2C_6H_6O_3 + O = C_{12}H_{10}O_6 + H_2O.$$

Erst als sämmtliche diesbezüglichen Versuche fehlschlugen, haben wir an der Richtigkeit der von Hlasiwetz und Pfaundler aufgestellten Formel des Morins zu zweifeln begonnen und uns zu einer neuerlichen Untersuchung desselben entschlossen, welche uns endlich zu einer ganz anderen Auffassung des Farbstoffes führte.

Gewinnung des Morins.

Als Rohmaterial dienten Gelbholzextracte von 20° Bé aus der Fabrik von R. Geigy in Basel und zwar wurden uns solche Partien zur Verfügung gestellt, aus denen sich grössere Mengen eines gelben Bodensatzes ausgeschieden hatten. 20 Kilo Extract wurden mit dem gleichen Volumen Wasser und etwas Salzsäure gut durchgerührt, absetzen gelassen, die tiefgelb gefärbte, aber klare Flüssigkeit abgezogen und der Rückstand so oft in gleicher Weise mit angesäuertem Wasser gewaschen, bis die Flüssigkeit nur mehr schwach gelb war. Dann wurde der Rückstand auf Tüchern gesammelt, scharf ausgepresst, zerrieben und an der Luft trocknen gelassen.

Man erhält auf diese Weise 2—4 Kilo eines bräunlichgelben

Pulvers, welches sich insofern von dem direct aus Gelbholz erhaltenen Rohmorin unterscheidet, als es sehr beträchtliche Mengen einer braun gefärbten, amorphen Substanz enthält, welche sich offenbar beim Eindampfen des Extractes durch Oxydation eines seiner Bestandtheile gebildet hat. Diese Verunreinigung lässt sich leicht vollständig entfernen, wenn man die Vorschrift Hlasiwetz' und Pfaundler's zum Umkrystallisiren des Morins aus Alkohol etwas abändert.

Wir lösen das Rohmorin in Alkohol, filtriren und setzen jetzt zu der heissen Flüssigkeit nicht zwei Drittel, sondern nur ein Zehntel des Volumens des Alkohols heisses Wasser zu. Nach dem Erkalten wird das auskrystallisirte, reine Morin abfiltrirt, das Filtrat am Rückflusskühler zum Sieden gebracht und neuerdings mit einer geringen Menge siedenden Wassers vermischt und krystallisiren gelassen.

Dieses Verfahren wird so oft wiederholt, bis der letzte Zusatz von heissem Wasser keine Ausscheidung mehr hervorruft; fügt man dann noch mehr Wasser hinzu, so beginnt die Ausscheidung amorpher, schmieriger Massen, ein Zeichen, dass kein Morin mehr gewonnen werden kann. Die verschiedenen Krystallisationen werden vereinigt, nochmals in Alkohol gelöst und durch Zusatz von siedendem Wasser zum Auskrystallisiren gebracht. Das Produkt ist nur mehr gelblich gefärbt und unter dem Mikroskope homogen. Die Ausbeute betrug 9—11 Percent vom Rohmorin, so dass aus 20 Kilo Extract einmal 2 Kilo Rohmorin und 180 Gramm reines Morin, das andere Mal 4 Kilo Rohmorin und 450 Gramm reines Morin erhalten wurden.

Verhalten gegen schmelzendes Ätzkali.

Hlasiwetz und Pfaundler haben beim Verschmelzen des Morins mit drei Theilen Ätzkali nur Phloroglucin erhalten können, daneben bei einigen Versuchen eine kleine Menge Oxalsäure.

Ein von uns angestellter Versuch ergab folgende Resultate: 50 Grm. Morin wurden in 250 Grm. Ätzkali, welche mit wenig Wasser verflüssigt waren, eingetragen und die anfangs stark schäumende Masse so lange erhitzt, bis sie ruhig floss.

Die genau neutralisirte Schmelze gab an Äther 13 Grm. Substanz ab, welche nach dem Vertreiben des Äthers und Trocknen

auf dem Wasserbade als feste krystallinische Masse verblieb. Dieselbe wurde pulverisirt und mit kochendem Benzol extrahirt. Der Rückstand erwies sich nach dem Umkrystallisiren aus Wasser als reines Phloroglucin. Aus dem Benzolauszuge schieden sich beim Erkalten zuerst an den Wänden des Gefässes Krusten ab, welche aus wasserhaltigem Phloroglucin bestanden. Die von ihnen abgegossene Flüssigkeit erfüllte sich nach einigem Stehen mit langen, nadelförmigen Krystallen, deren Mutterlauge beim Abdestilliren einen krystallinischen Kuchen gab. Die Nadeln sowohl, als dieser Kuchen erwiesen sich als reines Resorcin; sie schmolzen bei 104° C., nach dem Umkrystallisiren bei 108° C und zeigten die Reactionen von Baeyer, Weselsky und Bindschedler in auffallendster Weise.

Die letztgenannte Reaction ist die untrüglichste zum Nachweise kleiner Mengen Resorcins und da sie unseres Wissens noch niemals veröffentlicht wurde, so erlauben wir uns mit der freundlichen Zustimmung des Autors, sie an dieser Stelle zu beschreiben.

Sie beruht auf der Bildung von Diazoresorufin.

Man trägt in concentrirte Schwefelsäure, welche sich zweckmässig in einem Porzellanschälchen befindet, unter Umrühren etwas fein zerriebenes Natriumnitrit und sodann eine geringe Menge der zu prüfenden Substanz ein, erwärmt kurze Zeit auf dem Wasserbade, giesst in Wasser ein und übersättigt mit Ammoniak. Schüttelt man einen Theil der meist fluorescirenden Flüssigkeit mit Amylalkohol aus, so färbt sich dieser rein carmoisinroth mit prachtvoller zinnoberrother Fluorescenz.

Einwirkung von Natriumamalgam.

Auch die Reduction des Morins mit Natriumamalgam verlief nicht ganz genau nach der Beschreibung von Hlasiwetz und Pfaundler.

30 Grm. Morin wurden genau nach der Vorschrift mit Natriumamalgam reducirt und dabei auch die von den genannten Forschern beschriebenen Farbenwandlungen beobachtet. Die mit verdünnter Schwefelsäure abgesättigte und filtrirte Flüssigkeit soll „nunmehr nichts als Phloroglucin“ enthalten.

Sie gab beim Ausschütteln mit Äther und Abdestilliren des letzteren einen syrupösen mit Krystallen durchsetzten Rückstand,

welcher sauer reagirte. Er wurde in Wasser gelöst und mit reinem kohlensauren Baryt gekocht, wobei beträchtliche Mengen Baryt in Lösung gingen. Dann filtrirten wir vom überschüssigen kohlensauren Baryt ab und schüttelten das Filtrat so oft mit Äther aus, als noch etwas in Lösung ging. Der ätherische Auszug hinterliess circa 4 Grm. eines krystallinischen Körpers, dem nur noch wenig zähe Mutterlauge anhaftete und der durch einmaliges Umkrystallisiren gereinigt, sich als reines Phloroglucin erwies.

Die barythaltige Flüssigkeit mit verdünnter Schwefelsäure gefällt, von schwefelsaurem Baryt abfiltrirt und ebenfalls mit Äther ausgeschüttelt, gibt nach dem Abdestilliren des letzteren eine zähen Rückstand, welchen in krystallinische Form überzuführen, wir uns vergeblich bemühten. Er kann kein fertig gebildetes Resorcin enthalten, da dasselbe beim Extrahiren der angesäuerten Lösung in den Äther gegangen sein müsste. Unterwirft man ihn aber der trockenen Destillatien, so erhält man ein öliges Destillat, welches nach einiger Zeit strahlig krystallinisch erstarrt und der Hauptmasse nach aus Resorcin besteht.

Dieser Versuch, welcher die Hauptstütze für die von Hlasiwetz und Pfaundler gegebene Morinformel bildet, ergab also statt der erwarteten quantitativen Ausbeute an Phloroglucin (39 Grm. wasserhaltiges Phloroglucin) nur 4 Grm. desselben und daneben eine nicht rein dargestellte Säure, welche zum Resorcin in naher Beziehung stehen muss, da sie bei der Destillation erhebliche Mengen dieses Phenoles liefert.

Wir haben ferner Natriumamalgam auf eine alkoholische, mit Salzsäure angesäuerte Lösung von Morin, wie wir glauben, genau unter denselben Bedingungen wie Hlasiwetz und Pfaundler einwirken lassen. Die Flüssigkeit nahm rasch eine intensive Purpurfarbe an; in welchem Stadium der Einwirkung des Amalgams wir aber den Prozess unterbrachen, konnten wir durch Abdunsten des Alkohols stets nur grössere oder geringere Mengen röthlich gefärbten und durch Umkrystallisiren leicht zu reinigenden Morins, nie aber die „glänzenden, purpurrothen Prismen von Isomorin“ erhalten. Was die Ursache des Misserfolges dieser Versuche ist, können wir nicht angeben. Dass aber das Isomorin wirklich existirt, kann nach der genauen Beschreibung, welche Hlasiwetz und Pfaundler davon geben, kaum bezweifelt werden.

Oxydation des Morins mit Salpetersäure.

Wagner erhielt bei der Behandlung von Morin mit Salpetersäure Styphninsäure. Nach Hlasiwetz und Pfaundler ist die Wirkung der Oxydationsmittel auf das Morin eine sehr energische. „Das gewöhnlichste Endproduct der Zersetzung ist Oxalsäure. Eines der Zwischenglieder des Prozesses zu isoliren, ist uns nicht gelungen." Eines dieser Zwischenproducte lässt sich aber gewinnen, wenn man die Oxydation mit Salpetersäure in folgender Weise vornimmt.

Je 10 Grm. reines Morin werden in 100 CC. Eisessig möglichst fein aufgeschlämmt. Dann lässt man 4 CC. concentrirte Salpetersäure hinzufliessen und kühlt sofort unter einem starken Wasserstrahle unter beständigem Umschwenken. Das Morin löst sich nach einigen Minuten nahezu vollständig zu einer dunkelrothen Flüssigkeit auf, welche man sodann in die zehnfache Menge Wasser ein.

Auf diese Weise verarbeiteten wir 50 Grm. Morin.

Die Flüssigkeit wurde von etwas unangegriffenem Morin (5 Grm., d. i. 10%) abfiltrirt und mit Ätzbaryt in geringem Überschuss versetzt. Dabei schied sich ein graubrauner, voluminöser Niederschlag aus, von dem wieder abfiltrirt wurde. Das Filtrat wurde mit verdünnter Schwefelsäure vom Baryt befreit und einigemale mit Äther ausgeschüttelt, der Auszug nach dem Abdestilliren des Äthers in eine Schale gegossen und zur Vertreibung der Essigsäure auf dem Wasserbade erwärmt. Der Rückstand wurde aus wenig Wasser umkrystallisirt und dabei eine, theils aus Prismen, theils aus feinen Nadeln bestehende Krystallisation erhalten, welche im Ganzen 8 Grm. wog, d. h. 16% von angewandtem Morin oder nach Abzug der wiedergewonnenen 5 Grm. Morin 18% von dem oxydirten Morin betrug.

Durch nochmaliges Umkrystallisiren erhielten wir die Substanz in homogenen, noch etwas bräunlichen Säulen.

Wie sich aus den folgenden Daten ergibt, ist dieser Körper β-Resorcylsäure: [1]

$$C_6H_3.\overset{1}{OH}.\overset{3}{OH}.\overset{4}{COOH}.$$

[1] Vergl. Tiemann u. Parisinus BB. XIII. 2359.

Sie schmilzt bei 197° C. unter lebhafter Gasentwicklung, während der Schmelzpunkt der β-Resorcylsäure von Blomstrand zu 194° C., von Senhofer und Brunner zu 194—200° C. und von Tiemann und Parisius zu 204—206° C. angegeben wird. Bei stärkerem Erhitzen gibt unsere β-Resorcylsäure ein krystallinisch erstarrendes Destillat, welches die Bindschedler'sche Resorcinreaction sehr deutlich zeigte.

Ihre Lösung färbt sich mit Eisenchlorid dunkelroth. — Die Krystalle gaben beim Trocknen auf 100° C.:

	Gefunden	Berechnet für $C_7H_6O_4+{}^1/_2H_2O$
H_2O	6·04	5·52

Die Elementaranalyse der bei 100° getrockneten Substanz gab:

	Gefunden	Berechnet für $C_7H_6O_4$
C	54·71	54·54
H	3·86	3·89
O	—	41·57

Barytsalz. Ein Theil der Resorcylsäure wurde mit $BaCO_3$ gekocht und die filtrirte Lösung im luftverdünnten Raume eingedunstet. Die erhaltenen Krusten gaben beim Umkrystallisiren aus sehr wenig Wasser schöne glänzende Krystalle, von folgender Zusammensetzung.

Wasserbestimmung durch Trocknen bei 100°:

	Gefunden	Berechnet für $(C_7H_5O_4)_2Ba+7H_2O$
H_2O	21·78	22·16

Die getrocknete Substanz enthielt:

	Gefunden	Berechnet für $(C_7H_5O_4)_2ba$
Ba	30·93	30·93

Brunner beschreibt ein Barytsalz der β-Resorcylsäure mit $2^1/_2H_2O$.

Der bei der Darstellung der β-Resorcylsäure aus Morin erhaltene voluminöse Niederschlag wurde gut gewaschen, mit Wasser angerührt, mit Schwefelsäure zersetzt, die erhaltene Lösung vom schwefelsauren Baryt abfiltrirt und sodann mit Äther ausgeschüttelt. Beim Abdestilliren des Äthers schied sich eine geringe Menge Oxalsäure aus. Die Mutterlauge wurde zur Entfernung der letzten Reste der Essigsäure nochmals mit Baryt gefällt, der Niederschlag wieder mit Schwefelsäure zersetzt und mit Äther ausgeschüttelt. Nun wurde ein in Nadeln krystallisirender Nitrokörper erhalten, dessen geringe Menge aber zur Untersuchung nicht ausreichte. Die Hauptmasse des in Äther gegangenen bestand aber aus einer amorphen Substanz.

In der Sammlung unseres Laboratoriums fanden wir einige Gramme einer krystallisirten Substanz, welche mit „Acetylmorin" bezeichnet war. In gleicher Weise wie Morin mit Salpetersäure oxydirt, lieferte sie ein in langen, gelben Nadeln krystallisirendes Nitroproduct, welches bei 202—203° C. schmolz. Alle, von uns angestellten Versuche, ein krystallisirtes Acetylmorin zu erhalten, schlugen fehl. Wir erhielten stets amorphe Producte, welche sich bei der Oxydation ganz anders verhielten, so dass wir gezwungen waren, diesen interessanten Versuch aufzugeben. [1]

Formel des Morins.

Aus dem Verhalten des Morins gegen schmelzendes Ätzkali Natriumamalgam und mit Eisessig verdünnte Salpetersäure geht hervor, dass dasselbe neben einem Phloroglucin- auch einen Resorcinrest enthalten müsse.

Damit in Übereinstimmung steht die Bildung von Styphninsäure bei der Einwirkung von Salpetersäure (Wagner) und von

---

[1] Es sei hier noch erwähnt, dass auch andere Pflanzenfarbstoffe bei vorsichtiger Oxydation mit Salpetersäure in Eisessig Säuren geben. So erhielten wir aus Quercetin eine Säure, welche nach den Analysen Quercetinsäure $C_{15}C_{10}O_5$ (gef. C: 60·33, 60·11; H: 4·32, 4·27; ber. C: 59·60, H: 3·31) zu sein scheint. Sie schmolz bei 201° C.

Resorcin bei der trockenen Destillation. (Benedikt.) Die einfachste Annahme ist wohl die, dass das Morin durch Condensation, eventuell unter gleichzeitiger Oxydation, von Phloroglucin und β-Resorcylsäure entstanden sei, nach einer der beiden Gleichungen

$$C_6H_6O_3 + C_7H_6O_4 = C_{13}H_{10}O_6 + H_2O$$

oder

$$C_6H_6O_3 + C_7H_6O_4 + O = C_{13}H_8O_6 + 2H_2O.$$

Die Bildung eines Zwischenproductes bei der Reduction mit Natriumamalgam, dessen Existenz zum mindesten durch sehr auffallende Farbenerscheinungen angezeigt wurde, wenn es uns auch nicht gelang, das „Isomorin" zu isoliren, scheint uns mehr für die letztere Formel zu sprechen. Damit stimmen auch die von uns bei der Analyse gefundenen Wasserstoffgehalte besser überein.

Wir besitzen zahlreiche Analysen des Morins. Hlasiwetz und Pfaundler führen nicht weniger als 19, Löwe 13 Elementaranalysen an.

Hlasiwetz und Pfaundler nehmen im Morin ein Morinanhydrid von der Formel $C_{12}H_8O_5$ an, und suchen ihre Analysen in Übereinstimmung mit verschiedenen Hydraten des Morins zu bringen, welche folgende Zusammensetzung besitzen sollen:

Lufttrockene Substanz	$C_{12}H_8O_5 + 1\frac{1}{2}H_2O$
3—4 Stunden bei 100° C. getrocknet .	$C_{12}H_8O_5 + H_2O$.
5—10 „ „ „ „ .	$2C_{12}H_8O_5 + 1\frac{1}{2}H_2O$
Bei 120—200° C. getrocknet	$C_{12}H_8O_5 + \frac{1}{2}H_2O$
„ 250—298° C. „	$2C_{12}H_8O_5 + \frac{1}{2}H_2O$.

Nach Löwe ist wasserfreies, durch Trocknen des wasserhaltigen auf 100° C. erhaltenes Morin: $C_{15}H_{10}O_7$. Es krystallisirt aus Wasser mit 2 Molekülen aus verdünntem Weingeist mit einem Molekül Krystallwasser.

Die angeführten Analysen lassen sich auch recht gut mit der Formel $C_{13}H_8O_6$ in Einklang bringen.

Die bis zur Gewichtsconstanz getrocknete Substanz gab folgende Zahlen:

Hlasiwetz und Pfaundler.

	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX	X
C ..	59·6	59·3	59·2	59·5	59·5	59·8	59·4	60·2	60·3	60·7
H ..	3·8	3·9	3·7	3·9	3·6	3·8	3·8	3·6	3·8	3·7

	Löwe		Benedikt u. Hazura	
	XI	XII	XIII	XIV
C	59·16	59·51	59·53	59·41
H	3·17	3·17	3·38	3·45

I, II. Nach 40stündigem Trocknen bei 100° im Luftstrom.
III. Bei 120° getrocknet.
IV. „ 130 „
V. „ 140 „
VI. „ 160 „
VII. „ 200 „
VIII, IX, X. „ 250—298° getrocknet.
XI, XII. „ 100° getrocknet.
XIII, XIV. „ 100 „

Berechnet für

	$C_{12}H_8O_5 + {}^1/_2H_2O$ (Hlasiwetz, Pfaundler)	$C_{15}H_{10}O_7$ (Löwe)	$C_{13}H_8O_6$ (Benedikt, Hazura)
C	59·75	59·60	60·00
H	3·73	3·31	3·08

Löwe erhielt durch Umkrystallisiren des Morins aus Wasser ein Hydrat mit zwei Molekülen Krystallwasser.

Acht ganz genau übereinstimmende Analysen ergaben:

	Gefunden im Mittel	Berechnet für $C_{15}H_{10}O_7 + 2H_2O$ (Löwe)	Berechnet für $C_{13}H_8O_6 + 2H_2O$ (Benedikt, Hazura
C	53·07	53·23	52·70
H	3·93	4·14	4·05
O	—	42·63	43·25

Das von uns zur Analyse verwendete Morin war ebenfalls aus Wasser umkrystallisirt, erhielt jedoch nur Ein Molekül Krystallwasser. Ein ähnliches Product erhielt Löwe aus weingeistiger Lösung durch Zusatz von Wasser.

Unsere und die Analysen von Löwe sind mit bei 100° getrockneter Substanz ausgeführt. Aus den zahlreichen Analysen von Hlasiwetz und Pfaundler ergibt sich aber, dass das Gewicht des Morins erst bei circa 130° oder beim 40stündigen Trocken bei 100° constant wird. Daraus erklären sich die etwas zu niedrigen Zahlen, welche für den Kohlenstoffgehalt gefunden wurden.

Der Wasserverlust betrug bei 100°:

	Gefunden		Berechnet für $C_{13}H_8O_6+H_2O$
	Löwe	Benedikt, Hazura	
H_2O	5·12	5·31	6·47

Dasselbe Präparat bei 130° bis zur Gewichtsconstanz getrocknet, ergab:

	Gefunden	Berechnet für $C_{13}H_8O_6+H_2O$
H_2O	5.95	6·47

Das von Löwe analysirte Präparat mit 2 Molekülen Krystallwasser enthielt:

	Gefunden Löwe	Berechnet für $C_{13}H_8O_6+2H_2O$
H_2O	10·23	12·16

Die angeführten Zahlen gestatten es wohl, das Morin als $C_{13}H_8O_6$ anzusprechen. Wir wollen aber nicht verhehlen, dass die von Hlasiwetz und Pfaundler angeführten Analysen der lufttrockenen oder nur kurze Zeit getrockneten Substanz weit weniger gut mit dieser Formel in Einklang zu bringen sind.

Es sind ferner von Wagner, Hlasiwetz und Pfaundler, sowie von Löwe Natron-, Kali-, Kalk-, Baryt-, Blei- und Zinksalze des Morins dargestellt worden. Die Art und Weise ihrer Bereitung und ihrer Eigenschaften bietet aber so wenig Gewähr für ihre Reinheit und die angeführten Analysen stimmen unter einander so schlecht überein, dass sie zur Controlirung der Formel nicht zu verwenden sind.

Aus dem Vorstehenden ergibt sich, dass die beiden krystallisirbaren Bestandtheile des Gelbholzes analog zusammengesetzt sind, da sich beide durch einfache Reactionen in Phloroglucin und eine Säure von der Formel $C_7H_6O_4$ zerlegen lassen, indem Maclurin Protocatechusäure und Morin β-Resorcylsäure liefert. Maclurin und Morin sind wahrscheinlich isomer, denn es spricht vieles dafür, dass auch dem Maclurin die wasserstoffärmere Formel $C_{13}H_8O_6$ und nicht $C_{13}H_{10}O_6$ zukomme.

Da die Möglichkeit nicht ausgeschlossen scheint, dass der als Morin bezeichnete Bestandtheil des Gelbholzes nicht immer dieselbe Zusammensetzung besitze, haben wir mit einer geringen Menge (13 Grm.) Morin, die aus Hlasiwetz' Präparatensammlung stammte und von dessen Hand signirt war, die Kalischmelze wiederholt und dabei ebenfalls Resorcin erhalten.

Über Diresorcin und Diresorcinphtaleïn.

Von **Rudolf Benedikt** und **Paul Julius.**

(Aus dem chemischen Laboratorium der technischen Hochschule in Wien.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 3. April 1884.)

Barth und Schreder[1] haben beim Verschmelzen von Resorcin mit Ätznatron neben 60—70% Phloroglucin circa 1·5% Diresorcin vom angewandten Resorcin erhalten. In Übereinstimmung damit haben auch wir bei einem Versuche mit 50 Grm. Resorcin nur 0·8 Grm. Diresorcin abscheiden können.

Eine weit grössere Ausbeute an Diresorcin ergab sich aber bei Versuchen, welche in der Fabrik von E. Merck in Darmstadt in etwas grösserem Massstabe angestellt wurden. Die neutralisirte und mit Äther extrahirte Schmelze gab einen Rückstand, welcher nach dem Umkrystallisiren meist 25—35% Diresorcin enthielt. Herr Merck stellte uns sowohl solche Gemenge, als auch gereinigtes Diresorcin mit der freundlichsten Bereitwilligkeit zur Verfügung.

Man kann aus dem Gemenge von Diresorcin und Phloroglucin die Hauptmasse des ersteren sehr leicht und vollständig rein gewinnen, wenn man Einen Theil des Productes in circa 7—8 Theilen siedenden Wassers löst und so weit abkühlen lässt, bis der grösste Theil des Diresorcins in langen Nadeln ausgeschieden ist. Dies ist meist der Fall, wenn die Temperatur auf circa 30° gesunken ist. Man filtrirt dann rasch ab, aus dem Filtrate scheidet sich nach kurzer Zeit noch eine kleine Menge Diresorcin aus und erst nach längerem Stehen beginnen sich körnige Krystalle von Phloroglucin anzusetzen. Einmaliges Umkrystallisiren des Diresorcins genügt vollkommen, um es von den letzten Spuren Phloroglucin zu befreien.

---

[1] Berl. Ber. 12.503.

Reines Diresorcin schmilzt unzersetzt bei 310°.

Weit schwieriger erhält man das Phloroglucin diresorcinfrei. Durch fractionirte Krystallisation kann man zwar die Hauptmenge des Diresorcins entfernen, ein kleiner Antheil desselben krystallisirt aber doch immer mit dem Phloroglucin zusammen aus, so dass uns bis heute eine leichte und vollständige Trennung noch nicht gelungen ist. Auch sind wir nicht ganz sicher, ob das Krystallgemenge nicht noch einen dritten Bestandtheil, vielleicht ein isomeres Diresorcin in kleinen Antheilen enthalte.

Acetyldiresorcin.

20 Grm. entwässertes Diresorcin wurden mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat gekocht, das Product in Wasser eingegossen und der Niederschlag aus Alkohol umkrystallisirt. Die Ausbeute betrug 32 Grm.

Das Acetyldiresorcin besteht aus glänzenden Prismen, welche bei 152° schmelzen.

	Gefunden	Berechnet für $C_{12}H_6(OC_2H_3O)_4$
C	61·62	62·18
H	4·79	4·66
O	—	33·16

Hexanitrodiresorcin.

Acetyldiresorcin löst sich in kalter concentrirter Salpetersäure auf und fällt beim Verdünnen mit Wasser unverändert aus. Löst man hingegen in wenig rother rauchender Salpetersäure und erwärmt mässig, so beginnt eine heftige Reaction, welche man durch Kühlen mit Wasser mässigt. Dann fügt man Salpetersäure so lange in kleinen Partien hinzu, als noch eine Einwirkung stattfindet. Nach kurzer Zeit erstarrt die Flüssigkeit zu einem dicken Brei. Man saugt die Krystalle ab und befreit sie durch Aufstreichen auf eine Thonplatte von der Mutterlauge. Zur Reinigung löst man sie in wenig kaltem Wasser auf und fällt mit concentrirter Salzsäure aus. Eine weitere Reinigung des aus feinen Nadeln bestehenden Niederschlages kann man in der Weise vornehmen, dass man ihn in Chloroform löst, dem man ganz wenig absoluten Alkohol zugesetzt hat. Beim Abdestilliren der filtrirten Flüssigkeit fällt das Nitroproduct in gelben glänzenden Krystallen aus.

Es hat die Zusammensetzung des Hexanitrodiresorcins:

	Gefunden		Berechnet für
	I.	II.	$C_{12}(NO_2)_6.(OH)_4$
C	30·40	—	29·51
H	1·28	—	0·82
N	16·81	16·91	17·21
O	—	—	52·46

Sehr auffällig ist seine ungemein grosse Löslichkeit in Wasser, die es von allen anderen hochnitrirten Phenolen, wie Trinitrophenol Trinitroresorcin etc. unterscheidet. Es verpufft bei circa 230°, ohne vorher zu schmelzen.

Dekabromdiresorcin.

Diresorcin lässt sich leicht in ein Bromoxylderivat überführen.

Eine Lösung von 20 Grm. Diresorcin in Kalilauge wurde auf 4 Liter verdünnt und sodann mit einer Lösung von 110 Grm. Brom in 1 Liter rauchender Salzsäure vermischt. Der Niederschlag wurde nach 24stündigem Stehen abfiltrirt, ausgepresst und mehrmals mit Chloroform ausgekocht. Beim Erkalten der Auszüge schieden sich schöne Krystalle von Dekabromdiresorcin an den Wänden aus. Sie wurden gesammelt, durch gelindes Abpressen zwischen Filtrirpapier von der Mutterlauge befreit, unter der Luftpumpe getrocknet und analysirt.

	Gefunden	Berechnet für $C_{12}Br_6(OBr)_4$
Br	79·58	79·37

Das Product ist somit Hexabromdiresorcinbrom oder Dekabromdiresorcin. Die Krystalle zersetzen sich beim Liegen an der Luft allmälig unter Bromabgabe.

Beim Erhitzen der Substanz auf 170° beginnt Brom zu entweichen, steigert man die Temperatur auf 185°, so ist die Entwicklung von Brom nach etwa zwei Stunden beendet. Der Rückstand zeigt noch keine Spur einer Schmelzung und ist auch nur wenig dunkler geworden. Er ist unlöslich in Äther, Alkohol, Eisessig, Benzol, Chloroform, Nitrobenzol, in heissen verdünnten Laugen und in concentrirter Schwefelsäure; von kochender Salpetersäure wird er nur sehr langsam angegriffen. Auch Reduc-

tionsmittel, wie, schwefelige Säure, Zinn und Salzsäure sind ohne Einwirkung.

Bei weiterem Erhitzen spaltet sich neuerdings Brom ab und der Rückstand färbt sich bei 200—210° schwarz.

Ein quantitativer Versuch, bei welchem fein gepulvertes Dekabromdiresorcin auf 185° erhitzt, das entweichende Brom in Jodkaliumlösung eingeleitet und die Menge des ausgeschiedenen Jodes mit Hyposulfit bestimmt wurde, ergab folgendes Resultat:

	Gefunden	Berechnet für die Abgabe von $2Br_2$ aus $C_{12}Br_{10}O_4$
Br	28·47	31·74
Rückstand im Kölbchen	67·51	68·26
	95·98	100·00

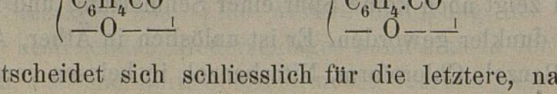
Erwärmt man Dekabromdiresorcin mit schwefeliger Säure, so geht es in ein gelbliches Pulver über, welches sich nach dem Waschen mit Eisessig und Trocknen bei der Analyse als unreines Hexabromdiresorcin erwies.

Diresorcinphtalëin.

Buchka[1] hat in seiner schönen Untersuchung über das Gallëin nachgewiesen, dass dasselbe nicht die durch die Formel $C_{20}H_{14}O_8$ ausgedrückte Zusammensetzung besitze und somit durch blosse Wasserabspaltung aus Pyrogallol und Phtalsäureanhydrid nach der Gleichung

$$C_8H_4O_3 + 2C_6H_6O_3 = C_{20}H_{14}O_8 + H_2O$$

entstanden sei, sondern dass ihm die wasserstoffärmere Formel $C_{20}H_{12}O_8$ zukomme. Er discutirt sodann für dasselbe die beiden Constitutionsformeln



und entscheidet sich schliesslich für die letztere, nachdem er

[1] Lieb. Ann. 209. 249.

„das Vorhandensein einer Diphenylbindung im Galleïn“ (wie es die erstere Formel erfordert) für wenig wahrscheinlich hält.“

Obgleich wir den Werth der von Buchka angeführten Argumente vollkommen anerkennen, so glauben wir doch, dass auch in der Frage über die Constitution dieses wichtigen Farbstoffes noch nicht das letzte Wort gesprochen ist. Der Weg, auf welchem wir zur Lösung dieser Frage etwas beizutragen hoffen, ist der, dass wir die Einwirkung von Phtalsäureanhydrid auf Diphenole überhaupt studiren wollen. In Bezug auf die Galleïnfrage erwarten wir von den Dipyrogallolen die sichersten Aufschlüsse und wir haben bereits begonnen, uns grössere Mengen dieser schwer zu beschaffenden Substanzen zu bereiten.

Vor Allem war aber die Vorfrage zu erledigen, ob Ein Molekül eines Diphenoles im Stande sei, bei der Phtaleïnbildung zwei Moleküle eines Phenoles zu ersetzen, oder ob sich stets zwei Moleküle des Diphenoles mit einem Molekül Phtalsäureanhydrid condensiren müssen. Diese Frage haben wir nun mit Hilfe des uns zu Gebote stehenden Diresorcins im ersteren Sinne entschieden.

Das Diresorcinphtaleïn ist bereits von Link [1] durch Erhitzen von 10 Theilen Diresorcin, 7·5 Theilen Phtalsäureanhydrid und 12 Theilen Chlorzinn erhalten worden, nach seinen Angaben vereinigen sich zwei Moleküle Diresorcin mit einem Molekül Phtalsäureanhydrid unter Wasseraustritt zu $C_{32}H_{22}O_{10}$:

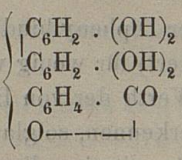
$$C\begin{cases} C_{12}H_5 \cdot (OH)_4 \\ C_{12}H_5 \cdot OH)_4 \\ C_6H_4 \cdot CO \cdot \\ \quad —O——\lrcorner \end{cases}$$

Unsere mit grösseren Mengen Materiales ausgeführten und vielfach variirten Versuche haben jedoch dargethan, dass die Condensation nach der Gleichung:

$$\underbrace{C_{12}H_{10}O_4}_{\text{Diresorcin}} + \underbrace{C_8H_4O_3}_{\text{Phtalsäure-anhydrid}} = H_2O + \underbrace{C_{20}H_{12}O_6}_{\text{Phtaleïn}}$$

stattfindet, wonach dem Diresorcinphtaleïn die Formel

[1] Berl. Ber. 13. 1654.



zukommt.

10 Theile bei 120° C. getrockneten Diresorcins (1 Molekül) wurden mit 6·8 Theilen Phtalsäureanhydrid (1 Molekül) und 20 Theilen concentrirter Schwefelsäure durch zwei Stunden im Paraffinbade auf 120° erhitzt. Der Inhalt des Kölbchens färbte sich rasch intensiv violett, er wurde nach Beendigung der Reaction zur Entfernung des grössten Theiles der Schwefelsäure mit kaltem Wasser angerührt, der Rückstand auf einem Filter gesammelt, gewaschen und mit Wasser ausgekocht.

Dabei ging nahezu Alles in Lösung. Die dunkel gefärbte Flüssigkeit trübte sich nach dem Abfiltriren meist durch Abscheidung einer kleinen Menge des weiter unten beschriebenen „unlöslichen Diresorcinphtaleïns" und schied sodann beim Erkalten eine reichliche Krystallisation von noch dunkel gefärbten Nadeln ab, welche durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus Wasser nahezu farblos erhalten werden konnten.

Ihre Lösungen zeigen die von Link beschriebenen Farbenreactionen. Hinzugefügt sei noch, dass die tiefblaue ammoniakalische Lösung durch Alkohol entfärbt wird, während die kalische Lösung sowohl bei Zusatz von Alkohol als beim Kochen unverändert bleibt.

Die Analyse des Diresorcinphtaleïns ergab folgende Zahlen:

	Gefunden			Berechnet für
	I.	II.	III.	$C_{20}H_{12}O_6+3^1/_2H_2O$
H_2O	14·59	14·60	15·00	15·33

Die bei 120° C. getrocknete Substanz gab:

	Gefunden			Berechnet für	Berechnet für
	I.	II.	III.	$C_{20}H_{12}O_6$	$C_{32}H_{22}O_{10}$
C	69·40	68·82	68·71	68·96	67·84
H	3·51	3·74	3·85	3·45	3·89
O	—	—	—	27·59	28·27

Obwohl diese Zahlen weit besser auf $C_{20}H_{12}O_6$ stimmten, so hielten wir damit doch die Frage, welche von beiden Formeln die richtige sei, noch nicht für gelöst. Zu ihrer Entscheidung haben wir eine Anzahl von Ausbeuteversuchen angestellt, und zwar wurden jedesmal zwei Kölbchen in ein und dasselbe Paraffin bad eingesetzt, von denen jedes mit 10 Grm. Diresorcin (1 Molekül), und 20 Grm. Schwefelsäure, das eine aber mit 6·8 Grm. (1 Molekül), das andere nur mit 3·4 Grm. ($^1/_2$ Molekül) Phtalsäureanhydrid beschickt war.

Das erste Kölbchen gab nach dem Erhitzen und Umkrystallisiren des Inhaltes aus wenig Wasser stets circa 16 Grm. lufttrockenes Phtaleïn, entsprechend 13·6 Grm. wasserfreies Phtaleïn Die theoretische Ausbeute beträgt 15·96 Grm., wenn das Phtaleïn die Zusammensetzung $C_{20}H_{12}O_6$, jedoch nur 12·98, wenn es die Formel $C_{32}H_{22}O_{10}$ besitzt. Da nun in den Mutterlaugen nicht unbedeutende Mengen Phtaleïn verbleiben, wie man an der intensiven Blaufärbuug mit Ammoniak erkennt, so spricht dieser Versuch entschieden für die erstere Annahme.

Die mit 2 Molekülen Diresorcin und 1 Molekül Phtalsäureanhydrid bereitete Schmelze verhielt sich ganz anders. Beim Auskochen mit Wasser hinterblieb ein nahezu unlöslicher Rückstand, dessen Gewicht von 2—7 Grm. variirte. War die Ausbeute an diesem Körper gering, so schied sich aus dem Filtrate eine immer noch reichliche Krystallisation aus, die aber nicht homogen, sondern ein Gemenge von mindestens zweierlei Krystallen war, wahrscheinlich Diresorcin und Diresorcinphtaleïn.

Wir haben uns davon überzeugt, dass der in Wasser unlösliche Rückstand, den wir als unlösliches Diresorcinphtaleïn bezeichnen wollen, nicht etwa bei der Einwirkung von Schwefelsäure auf Diresorcin allein entsteht. Wir erhitzten 5 Grm. Diresorcin mit 20 Grm. Schwefelsäure anhaltend auf 125—130°. Beim Verdünnen mit Wasser schied sich nichts aus, auch nicht beim Kochen der verdünnten Lösung. Nach einigen Stunden war unverändertes Diresorcin auskrystallisirt.

Um die Beziehungen aufzufinden, welche zwischen dem löslichen und dem unlöslichen Phtaleïn bestehen, wurden noch folgende Versuche ausgeführt:

1. 1 Grm. lösliches Diresorcinphtalëin wurde mit 3 Grm. concentrirter Schwefelsäure auf 125° erhitzt. Die Masse löst sich vollkommen klar in siedendem Wasser, beim Erkalten scheiden sich erst einige Flöckchen humusartiger Substanz ab, dann krystallisirt das unveränderte Phtalëin in schönen Krystallen aus.
2. 1 Grm. unlösliches Diresorcinphtalëin wurde mit 3 Grm. concentrirter Schwefelsäure übergossen und die rothviolette Lösung auf 125° erhitzt. Die Schmelze gab mit verdünnter Kalilauge eine nur wenig gefärbte Lösung, folglich hatte sich kein lösliches Phtalëin gebildet.
3. 1 Grm. unlösliches Diresorcinphtalëin,
   1 Grm. Phtalsäureanhydrid und
   5 Grm. concentrirte Schwefelsäure
   wurden auf 125° erhitzt. Eine Probe löste sich mit wenig intensiver, schmutzig violetter Farbe in Ammoniak, welche nach dem Kochen und Erkalten in ein helles Braun überging.

   Die Masse wurde sodann auf 135—140° erhitzt und mit Wasser ausgekocht. Dabei bleibt der grösste Theil der Substanz unverändert zurück, die Lösung wird mit verdünnter Kalilauge intensiv blau, folglich hat sich eine geringe Menge des löslichen Phtalëins gebildet.
4. 5 Grm. lösliches, bei 120° getrocknetes Phtalëin (1 Molekül)
   2·61 Grm. entwässertes Diresorcin (1 Molekül)
   10 Grm. Schwefelsäure
   wurden auf circa 130° erhitzt. Beim Auskochen mit Wasser hinterblieb ein reichlicher Rückstand, aus dem Filtrat krystallisirt kein unverändertes Phtalëin aus. Das Ungelöste wog nach mehrmaligem Auskochen 6·8 Grm., somit war nahezu das ganze lösliche Diresorcinphtalëin in unlösliches verwandelt worden.

Diese mehrfach wiederholten Versuche haben somit folgende Resultate ergeben:

Man erhält die beste Ausbeute (85%) an löslichem Phtalëin, wenn man gleiche Moleküle Diresorcin und Phtalsäureanhydrid, und die beste Ausbeute an unlöslichem Phtalëin, wenn man Dire-

sorcin und Phtalsäureanhydrid im Verhältnisse von zwei Molekülen zu Einem auf einander einwirken lässt.

Somit entsteht das lösliche Phtalëin durch Condensation von 1 Molekül Diresorcin und 1 Molekül Phtalsäureanhydrid, das unlösliche wahrscheinlich von 2 Molekülen Diresorcin und 1 Molekül Anhydrid. Dies wird durch den vierten Versuch bestätigt, welcher lehrt, dass das lösliche Phtalëin durch Erhitzen mit Diresorcin nahezu vollständig in das unlösliche übergeführt werden kann.

Minder leicht gelingt, wie der dritte Versuch ergibt, die Umwandlung des unlöslichen in das lösliche Phtalëin durch Schmelzen mit Phtalsäureanhydrid.

Bromderivat des löslichen Phtalëins. Einen weiteren Anhaltspunkt zur Beurtheilung der Constitution des Diresorcinphtalëins bietet das Product der erschöpfenden Bromirung. Da das Diresorcin leicht in Hexabromdiresorcin überzuführen ist, so wäre, die Richtigkeit der Link'schen Formel angenommen, ein Dekabromdiresorcinphtalëin

$$C\begin{cases} C_6Br_2(OH)_2—C_6Br_3(OH)_2 \\ C_6Br_2(OH)_2—C_6Br_3(OH)_2 \\ C_6H_4—CO \\ O——— \end{cases}$$

zu erwarten, während das Phtalëin von der Formel $C_{20}H_{12}O_6$ nur ein Tetrabromproduct

$$C\begin{cases} C_6Br_2(OH)_2 \\ C_6Br_2(OH)_2 \\ C_6H_4.CO \\ O——— \end{cases}$$

geben kann.

In der That stimmt auch hier der Versuch annähernd auf unsere Formel, es gelang uns aber trotz der Anwendung eines bedeutenden Überschusses von Brom auch bei mehrmaliger Wiederholung des Versuches nicht, die Bromirung ganz vollständig zu machen.

2 Grm. Phtalëin wurden in 10 CC. Eisessig gelöst und mit einer Lösung von 6 Grm. Brom in 5 CC. Eisessig vermischt. Nach einiger Zeit beginnt das Bromproduct auszukrystallisiren. Es ist

in allen Lösungsmitteln so schwer löslich, dass von einer Reinigung durch Umkrystallisiren Umgang genommen werden musste. Es bildet gelbe Krystalle, welche sich in Alkalien mit prachtvoll blauer Farbe lösen. Säuert man seine sehr verdünnte alkalische Lösung mit Essigsäure schwach an und bringt ein Seidensträhnchen in die erwärmte Flüssigkeit, so färbt sich dasselbe nicht an, nimmt aber dennoch das Bromproduct auf, da es selbst nach anhaltendem Waschen beim Einlegen in verdünntes Ammoniak blauschwarz wird.

Die Brombestimmung in der bei 120° getrockneten Substanz ergab:

	Gefunden		Berechnet für $C_{20}H_8Br_4O_6$	Berechner für $C_{32}H_{12}Br_{10}O_{10}$
	I.	II.		
Br	44.26	44·22	48·19	59·00

Acetyldiresorcinphtaleïn. Erhitzt man das Phtaleïn mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat, so erhält man eine braune Flüssigkeit, welche beim Eingiessen in Wasser einen reichlichen Niederschlag gibt, der sich aber bei den Versuchen, ihn aus Alkohol, Eisessig oder Benzol umzukrystallisiren, stets als amorphe harzige Masse ausschied.

Diresorcinphtalin. Das Diresorcinphtalin wurde nach den Angaben Link's bereitet, sein Schmelzpunkt bei 235° gefunden.

Beim Trocknen auf 115° verliert es 2 Moleküle Krystallwasser:

	Gefunden		Berechnet für $C_{20}H_{14}O_6+2H_2O$
H_{20}	10·12	9·69	9·33

Die Analyse der getrockneten Substanz ergab folgende Zahlen:

	Gefunden		Berechnet für	
	I.	II.	$C_{20}H_{14}O_6$	$C_{32}H_{24}O_{10}$
C	68·55	68·88	68·57	67·61
H	4·04	4·32	4·00	4·22
O	—	—	27·43	28·17

Unlösliches Diresorcinphtalein.

Die bei den verschiedenen Versuchen erhaltenen, in Wasser unlöslichen Rückstände wurden durch Umkrystallisiren aus Alkohol in ein nahezu weisses, schweres Pulver verwandelt, welches aus mikroskopischen Krystallen besteht. Beim Erhitzen auf 240° bräunt es sich unter beginnender Zersetzung.

Mit concentrirter Kalilauge gibt es eine blaue Lösung, welche beim Verdünnen farblos, beim darauffolgenden Kochen intensiv violett und beim Erkalten wieder farblos wird. Salzsäure fällt nun einen amorphen carmoisinrothen Niederschlag, der bei Zusatz von mehr Salzsäure braun wird und sich in verdünnter Kalilauge mit wenig intensiver, violetter Farbe löst, die auch beim Erhitzen nicht stärker hervortritt. Mit concentrirter Schwefelsäure gibt es eine rothviolette Färbung.

Das Verhalten gegen Kalilauge deutet darauf hin, dass diese Verbindung das Anhydrid eines Phtaleins sei und da die aus 2 Molekülen Diresorcin und 1 Molekül Phtalsäureanhydrid entsteht, kann ihre Bildungsgleichung vielleicht durch

$$2C_{12}H_{10}O_4 + C_8H_4O_3 - 2H_2O = C_{32}H_{20}O_9$$

ausgedrückt werden.

Damit stimmen die Analysen auch annäherungsweise überein.

Die bis 120° getrocknete Substanz gab:

	Gefunden		Berechnet für $C_{32}H_{20}O_9$
	I.	II.	
C	70·86	71·37	70·07
H	3·80	3·66	3·65
O	—	—	26·28

Der Gewichtsverlust beim Trocknen betrug:

	Gefunden		Berechnet für $C_{32}H_{20}O_9 + 4H_2O$
H_2O	12·37	12·52	11·62

Über Resorcinäther.

Von **Karl Hazura** und **Paul Julius.**

(Aus dem chemischen Laboratorium der k. k. techn. Hochschule in Wien.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 3. April 1884.)

a) Über einen Nitroresorcinäther.

Wie der Eine von uns gefunden hat, gibt das bei 115° schmelzende, nichtflüchtige Mononitroresorcin bei der Behandlung mit concentrirter Schwefelsäure neben Nitroresorcinsulfosäure einen zweiten Körper. Die geringe Menge desselben, die damals zu Gebote stand, war zur genauen Untersuchung nicht hinreichend und erlaubte dem Verfasser nur zwei Analysen zu machen, aus denen er zu schliessen dürfen glaubte, dass dieser Körper ein Dinitrodiresorcin sei.[1]

Wir haben nun die Darstellungsweise dieses Körpers in einer Weise abgeändert, dass wir 35—50% Ausbeute erhalten, und so in der Lage waren, denselben etwas näher zu studiren und ihn als Nitroresorcinäther zu erkennen. Seine Entstehung aus Nitroresorcin deuten wir folgendermassen:

$$2C_6H_3(NO_2)(OH)_2 = C_6H_3(NO_2)(OH).O.(OH)(NO_2)H_3C_6. + H_2O$$

Darstellung des Nitroresorcinäthers: Je ein Gramm des aus Toluol umkrystallisirten Mononitroresorcins wird in fein gepulvertem Zustande in einer Eprouvette mit $2^1/_2$Cc. rauchender Schwefelsäure geschüttelt. Nach wenigen Secunden hat sich das Nitroresorcin unter Wärmeentwicklung gelöst. Die Lösung wird sofort in Wasser eingegossen, wobei sich der Nitroresorcinäther

---

[1] Wie sich im Laufe der vorliegenden Untersuchung herausstellte, waren diese Analysen nicht richtig. Die Substanz ist nur unter besonderen Vorsichtsmassregeln zu verbrennen.

in licht ziegelrothen, mikroskopisch kleinen Nadeln ausscheidet, während die Nitroresorcinsulfosäure in Lösung verbleibt. Lässt man aber die schwefelsaure Lösung des Nitroresorcins auch nur kurze Zeit stehen, so geht auch der Nitroresorcinäther in die Sulfosäure über.

Der ausgefällte Nitroresorcinäther wurde beim Umkrystallisiren aus Wasser unter Zusatz von Thierkohle je nach der Dauer des Kochens entweder in wasserfreien, licht rosarothen, nadelförmigen oder wasserhaltigen, braunrothen, warzenförmigen Krystallen erhalten.

Die Analyse der lichten Krystalle ergab folgende Zahlen:

	Gefunden		Berechnet für $C_{12}H_6(NO_2)_2(OH)_2O$.
	I	II	
C	49·43	49·17	49·32
H	3·05	3·03	2·74

Die braunrothen Krystalle enthalten ein Molekül Wasser. Bei 120°C. getrocknet verloren sie:

	Gefunden	Berechnet für $C_{12}H_6(NO_2)_2(OH)_2O+1aq$
H_2O	5·87	5·80

Die getrockneten Krystalle gaben bei der Analyse folgende Zahlen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{12}H_6(NO_2)(OH)_2.O$.
C	49·23	49·32
H	3·08	2·74.

Der Nitroresorcinäther ist in Wasser und Alkohol schwer löslich, unlöslich in Äther, leicht löslich in Ammoniak und aus dieser Lösung durch Essigsäure wieder fällbar. Er bräunt sich bei 170° und verkohlt beim stärkeren Erhitzen, ohne zu schmelzen. In concentrirter Schwefelsäure löst er sich auf und fällt bei Zusatz von Wasser unverändert wieder heraus.

Beweisend für die Ansicht, dass der beschriebene Körper ein Nitroresorcinäther ist, sind seine Barytsalze und das Verhalten gegen Salpetersäure.

Salze des Nitroresorcinäthers.

Der Nitroresorcinäther löst sich in Kali- und Natronlauge auf. Diese Lösungen zersetzen sich aber beim Eindampfen, so dass wir Kali- und Natronsalze nicht erhalten konnten. Dagegen gelingt es leicht, Barytsalze darzustellen, wenn man eine heisse, wässerige Lösung von einem Molekül des Nitroresorcinäthers mit einer Lösung von genau einem oder einem halben Molekül Ätzbaryt versetzt und bis zur Krystallisation auf dem Wasserbade concentrirt.

Neutrales Salz. $C_{12}H_6(NO_2)_2O_2Ba.O+5\frac{1}{2}aq$. Es krystallisirt in braungelb gefärbten, perlmutterartig glänzenden Nadeln. Es ist in Wasser leicht löslich. Bei 110° C. getrocknet, verliert es:

	Gefunden	Berechnet für $C_{12}H_6(NO_2)_2O_2Ba.O+5\frac{1}{2}aq$
H_2O	19·25	18·82

Das getrocknete Salz gab:

	Gefunden	Berechnet für $C_{12}H_6(NO_2)_2O_2Ba.O$
Ba	31·79	32·08

Saures Salz. $C_{12}H_6(NO_2)_2(OH).Oba.O+1aq$. Es krystallisirt in braungelb gefärbten Nadeln, und ist in Wasser leicht löslich. Das lufttrockene Salz gab:

	Gefunden	Berechnet für $C_{12}H_6(NO_2)_2OH.Oba.O+1aq$
Ba	18·55	18.14

Es gelang uns nicht, ein Salz mit höherem Barytgehalt herzustellen. Auch damit ist die frühere Ansicht des Einen von uns widerlegt, dass der beschriebene Körper ein Dinitrodiresorcin sei, da dasselbe noch Salze mit einem grösseren Barytgehalte

$$C_{12}H_4(NO_2)_2O_3Ba.ba.OH; Ba = 40·27$$

und

$$C_{12}H_4(NO_2)_2O_4Ba_2, Ba = 47·42$$

geben müsste.

Einwirkung von Salpetersäure.

Dass unser Nitroresorcinäther in der That ein Derivat des Benzols und nicht des Diphenyls ist, ergibt sich auch aus seinem Verhalten gegen Salpetersäure.

Wenn man ihn mit concentrirter Salpetersäure im Überschusse versetzt, so tritt schon nach einigen Minuten eine stürmische Reaction ein. Es entweicht Untersalpetersäure und die Temperatur steigt bis auf 95°. Die Lösung giesst man dann in Wasser ein, concentrirt auf dem Wasserbade bis zur Krystallisation und erhält zunächst orange gefärbte Nadeln, welche den Schmelzpunkt 175·5°C. zeigen und ein in Wasser schwer lösliches Barytsalz mit Ba = 35·33 geben. Diese Krystallisation ist also Trinitroresorcin, welches den Schmelzpunkt 176°C. besitzt, und dessen Barytsalz $C_6H(NO_2)_3BaO_2$ 35·13 Ba enthält. Ausser Trinitroresorcin entstanden noch andere bei 104°—105° schmelzende Producte, auf deren Untersuchung aber nicht eingegangen wurde.

b) Neue Bildungsweisen des Resorcinäthers $C_6H_4(OH).O.(OH).H_4C_6$.

Es schien uns nicht ohne Interesse, aus Resorcindisulfosäure und Resorcin ein Resorcinsulfeïnresorcin zu bereiten, analog dem von Eugen Fischer aus Phenantrendisulfosäure und Resorcin erhaltenen, angeblichen Phenantrensulfeïnresorcin.

20 Grm. Resorcindisulfosäure (1 Molekül) wurden mit 16·5 Grm. (2 Moleküle) Resorcin bis auf 190°C. erhitzt. Dabei entweicht neben Wasserdämpfen auch schweflige Säure. Die cantharidenartig glänzende Masse wurde mit verdünnter Natronlauge ausgekocht. Aus der filtrirten Lösung fiel nach dem Neutralisiren des Alkalis ein rothbrauner, flockiger Niederschlag aus. Derselbe gab bei der Analyse 3·4 Theile Schwefel, während einem Resorcinsulfeïnresorcin über 14 Theile Schwefel entsprechen würden. Aber auch dieser Schwefel lässt sich durch wiederholtes Lösen in verdünnter Natronlauge und Fällen mit Salzsäure entfernen. Der so gereinigte Körper gab bei der Analyse Zahlen,

welche mit den von Barth und Weidel[1] für ihren „Diresorcinäther“ gefundenen nahezu übereinstimmen.

	Gefunden	Berechnet für $C_{12}H_8(OH)_2.O$
C	70·86	71·29
H	4·87	4·95

Auch die physikalischen Eigenschaften unseres Körpers stimmten vollkommen mit den Eigenschaften des uns von den Herren Barth und Weidel freundlichst zur Verfügung gestellten Diresorcinäthers überein.

Da wir nun aus Resorcin und Resorcindisulfosäure kein Sulfeïn, sondern Resorcinäther bekamen, so lag die Vermuthung nahe, dass auch Eugen Fischer[2] in seinem Phenantrensulfeïnresorcin nur unreinen Resorcinäther in Händen gehabt haben.

Wir haben den Versuch Eugen Fischer's genau nach seinen Angaben wiederholt und das Product durch mehrmaliges Lösen in verdünnter Natronlauge und Fällen mit Salzsäure ebenfalls schwefelfrei erhalten können und dasselbe sowohl durch die Analyse als auch durch die Vergleichung aller seiner Eigenschaften mit dem Diresorcinäther von Barth und Weidel identificirt.

Nach diesem Ergebnisse des Versuches darf, wie wir glauben, die Existenz des Phenantrensulfeïnresorcins überhaupt in Frage gestellt werden.

---

[1] Berl. Ber. 9. 308.

[2] Berl. Ber. 13. 317.

Über eine neue Reaction des Benzidins.

Von **Paul Julius.**

Aus dem chemischen Laboratorium der k. k. techn. Hochschule in Wien.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 3. April 1884.)

Bei Versuchen über die Oxydation des Benzidins wurde eine heiss gesättigte wässerige Lösung dieser Base mit einer Kaliumbichromatlösung versetzt. Es entstand sofort ein äusserst voluminöser tiefblauer, aus verfilzten Nadeln bestehender Niederschlag, welcher abgesaugt und mit kaltem Wasser gewaschen wurde.

Der neue Körper erwies sich als unlöslich in allen gebräuchlichen Lösungsmitteln, er verglimmt, auf dem Platinblech erhitzt, unter Zurücklassung einer grünen Asche, die, wie die Analyse ergab, aus Chromoxyd bestand. Kocht man längere Zeit mit Wasser, so findet eine theilweise Zersetzung statt; die Flüssigkeit färbt sich gelb und gibt mit Bleizucker und Essigsäure die charakteristische Chromsäurereaction.

Beim Kochen mit verdünntem Ammoniak hinterbleibt ein reichlicher brauner, amorpher Rückstand, welcher viel Chrom enthält; die filtrirte Lösung ist durch chromsaures Ammon gelb gefärbt und scheidet beim Erkalten glänzende Blättchen aus, die bei 122° schmelzen und auch sonst alle Eigenschaften des Benzidins besitzen, auch mit Kaliumbichromatlösung wieder einen blauen Niederschlag geben und die von Claus und Risler[1] beschriebene Reaction mit Schwefelkohlenstoff und verdünntem Bromwasser zeigen.

Es besteht also wohl kein Zweifel, dass man es nicht, wie ich anfangs vermuthete, mit einem Oxydationsproduct des Benzidins, sondern mit einem chromsauren Salz zu thun hat, dessen Formel durch die Analyse festgestellt wurde.

---

[1] Berl. Ber. Bd. 14, p. 82.

	Gefunden	Berechnet für $C_{12}H_8(NH_2)_2H_2CrO_4$
Cr.....	17·09	17·35

Bemerkenswerth ist die ausserordentliche Empfindlichkeit dieser Reaction. 0·0286 Grm. Benzidin wurden in 300 CC. Wasser gelöst und gaben in dieser Verdünnung, mit einer concentrirten Kaliumbichromatlösung versetzt, einen so intensiven Niederschlag, dass die Flüssigkeit undurchsichtig erschien; und selbst in einer Lösung von 0·0220 Grm. Benzidin in 1 Liter Wasser (also circa 1 : 50000) entstand noch ein deutlicher Niederschlag, wenn man die Flüssigkeit vorher erwärmte.

Das mit dem Benzidin isomere Diphenylin gibt selbst in der ausserordentlich verdünnten Lösung, die durch Kochen desselben mit Wasser erhältlich ist, dieselbe Reaction.

Zur Kenntniss der Euxanthongruppe.

(Aus dem Laboratorium des Prof. V. Meyer in Zürich.)

Von **Eduard Spiegler.**

(Vorgelegt in der Sitzung am 24. April 1884.)

Die im hiesigen Laboratorium zahlreich angestellten Versuche haben die grosse Reactionsfähigkeit zwischen Ketonen und Aldehyden einerseits und Hydroxylamin anderseits in überzeugendster Weise dargethan, so dass die Fähigkeit, mit Hydroxylamin zu reagiren, als sämmtlichen Gliedern dieser beiden Körperclassen zukommend, betrachtet werden muss. Und in der That hat man diese Reaction schon mehrfach zur Lösung von Constitutionsfragen verwendet.

Auf Veranlassung meines hochverehrten Lehrers, des Herrn Prof. Dr. V. Meyer, habe ich es nun unternommen, das Verhalten einiger aromatischer Ketone gegen Hydroxylamin zu untersuchen.

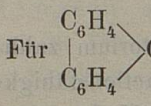
Hiezu nahm ich zuerst das Diphenylenketon $\begin{matrix} C_6H_4 \\ | \\ C_6H_4 \end{matrix}\!\!>\!CO$, das ich nach Wittenberg und Meyer[1] durch Destillation von Phenanthrenchinon über gelbes Bleioxyd erhalten habe. Das Diphenylenketon wurde in wenig Alkohol gelöst, demselben etwas mehr als die äquivalente Menge salzsauren Hydroxylamins, gelöst in möglichst wenig Wasser, beigefügt und hierauf noch so viel Alkohol zugesetzt, bis die Lösung klar erschien. Das Gemisch wurde dann einige Stunden am Wasserbade erhitzt, der Alkohol zum grössten Theile verjagt und Wasser zugesetzt; von dem entstandenen Niederschlage wurde abfiltrirt und dieser selbst zur Entfernung des unverbrauchten Hydroxylamins mit Wasser so

[1] Berl. Berichte XVI, S. 502.

lange gewaschen, bis das Filtrat Fehling'sche Lösung nicht mehr reducirte. Der anfangs röthliche, nach Kochen mit Thierkohle und durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigte Niederschlag stellt schöne blassgelbe Krystalle dar, deren Schmelzpunkt bei 192° C. liegt.

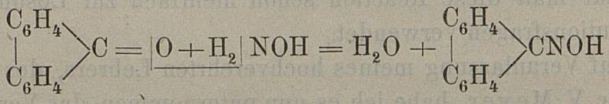
Die Stickstoffbestimmung bestätigte, dass die so erhaltene Verbindung der Erwartung gemäss einem Diphenylenacetoxim entspricht.

0·237 Grm. Substanz ergaben 15·5 CC. feuchten Stickstoff, Barometerstand 730 Mm., Temperatur 15° C.



Berechnet	Gefunden
7·17	7·34

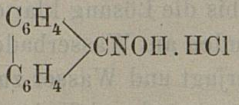
Die Reaction verlief demnach nach folgender Gleichung:



Es wurde nun ein salzsaures Salz dieser Verbindung dargestellt. Eine kleine Menge Diphenylenacetoxim wurde in trockenem Äther gelöst und durch die Lösung ein Strom getrockneten Salzsäuregases so lange geleitet, als noch ein Niederschlag entstand. Von diesem wurde möglichst schnell abfiltrirt und derselbe über Schwefelsäure getrocknet.

Die Chlorbestimmung ergab folgende Zahlen:

0·282 Grm. Substanz lieferten 0·1725 Grm. Ag Cl = 0·04267 Cl, d. i. für



Berechnet	Gefunden
15·33	15·13

Nachdem aus dem Diphenylenketon der entsprechende Isonitrosokörper mit Leichtigkeit erhalten werden konnte, war es

nun von grossem Interesse zu untersuchen, in welcher Weise sich wohl das Diphenylenketonoxyd, dessen Formel gewöhnlich

$$O<\begin{matrix}C_6H_4\\C_6H_4\end{matrix}>CO$$

geschrieben wird, dem Hydroxylamin gegenüber verhalte.

Das Diphenylenketonoxyd unterscheidet sich ja nach dieser Formel vom Diphenylenketon nur durch den Mehrgehalt von einem Sauerstoffatom, während die gegenseitige Bindung der beiden Benzolkerne gelöst ist. Das Diphenylenketonoxyd selbst wurde nach W. H. Perkins' Methode[1] durch Destillation von Salicylsäure mit Essigsäureanhydrid im Molecularverhältnisse von $1 : 1^1/_2$ leicht in grösserer Menge erhalten.

Auf Grund aller bekannten Erfahrungen hatte man nun alle Ursache anzunehmen, dass, wenn das Diphenylenketonoxyd wirklich ein Keton ist, es bei Behandlung mit freiem oder salzsaurem Hydroxylamin in die entsprechende Isonitrosoverbindung übergehen müsse.

Alle darauf gerichteten Versuche blieben indess erfolglos.

Tagelang wurde sowohl mit freiem als mit salzsaurem Hydroxylamin in alkoholischer Lösung am Rückflusskühler gekocht; immer und immer wieder gelangte man zur unveränderten Substanz mit ihrem SmP 173° C. und der charakteristischen, prachtvoll himmelblauen Fluorescenz in concentrirter Schwefelsäure. Ebenso erfolglos erwies sich das Erhitzen der alkoholischen Lösung im Einschmelzrohr mit freiem oder salzsaurem Hydroxylamin bis auf 180°. Auch die verschiedensten Abänderungen der Concentration der Lösung, sowie auch der Zusatz von wasserentziehenden Mitteln (Chlorzink) führten zu keinem anderen Resultate.

Da nun ausser dem Diphenylenketonoxyd nur noch das Euxanthon, für welches die Formel $O<\begin{matrix}C_6H_3OH\\C_6H_3OH\end{matrix}>CO$ üblich ist, nach dem Schema $O<\begin{matrix}R\\R\end{matrix}>CO$ constituirt ist, wurde im Anschluss an obige Versuche das Verhalten des Euxanthons zu Hydroxylamin geprüft.

---

[1] Berl. Berichte XVI, S. 339.

Zur Darstellung des Euxanthons[1] diente der Jaune indien genannte gelbe Farbstoff, und zwar die billigste Sorte desselben, welche die reichste Ausbeute von dieser Substanz gewährt.[2] Das Euxanthon wurde nun in gleicher Weise wie das Diphenylenketonoxyd unter allen möglichen Bedingungen mit Hydroxylamin behandelt, doch ohne dass es möglich gewesen wäre, einen Isonitrosokörper zu erhalten.

Da nun Hydroxylamin auf Diphenylenketonoxyd und Euxanthon ohne Einwirkung geblieben war, so versuchte ich, ob sich nicht vielleicht in diesem Falle das Phenylhydrazin, das nach den Untersuchungen von E. Fischer in ganz analoger Weise auf Ketonsauerstoff einwirkt, reactionsfähiger zeigen würde. Man hat bei der Behandlung mit freiem Phenylhydrazin den Vortheil, dass man nicht erst eines Lösungsmittels bedarf, sondern die Körper gleich direct mit der flüssigen Base zusammenbringen kann. Das Phenylhydrazin selbst konnte mit grosser Leichtigkeit in grösseren Mengen nach der Methode von M. T. Lecco und V. Meyer[3] dargestellt werden.

Allein weder das Euxanthon noch das Diphenylenketonoxyd wurden selbst bei mehrtägiger Behandlung auf dem Wasserbade weder durch essigsaures, noch durch freies Phenylhydrazin verändert.

Diese negativen Resultate stehen nun im Widerspruch mit allem, was bisher über die Reactionsfähigkeit des Ketonsauerstoffes bekannt ist. Man könnte nun annehmen, dass die Gegenwart von weiteren Sauerstoffatomen in diesen Verbindungen die Einwirkung von Hydroxylamin verhindere. Um die Richtigkeit dieser Ansicht zu prüfen, unterwarf ich p. Dioxybenzophenon $C_6H_4(OH)CO\,C_6H_4(OH)$ der Hydroxylaminreaction.

Die Darstellung[4] geschah in der Weise, dass vier Theile Ätzkali und ein Theil Phenolphtalein zusammengeschmolzen wurden; die Schmelze wurde in Wasser gelöst und die wässerige Lösung mit Thierkohle gekocht. Aus der alkalischen Lösung wurde dann

---

[1] Liebig's Annalen, Bd. 155, S. 157.
[2] Berl. Berichte XVI, S. 864.
[3] Berl. Berichte XVI, S. 2976.
[4] Liebig's Annalen, Bd. 202, S. 126.

durch vorsichtigen Zusatz von Salzsäure bis zur schwachsauren Reaction das Dioxybenzophenon gefällt, vom Niederschlage abfiltrirt, derselbe so lange mit Wasser gekocht, bis kein Geruch nach Benzoësäure mehr vorhanden war und darauf durch wiederholtes Umkrystallisiren aus heissem Wasser vollkommen gereinigt. Den Schmelzpunkt des reinen Präparates fand ich übereinstimmend mit Burkhardt und Baeyer bei 206° C. (Gail gibt 210° an).

Das Dioxybenzophenon wurde nun in Alkohol gelöst und der Lösung eine überschüssige Menge freien Hydroxylamins (aus dem salzsauren durch Zusatz von Soda bis zur schwach alkalischen Reaction erhalten) zugesetzt, hierauf noch so viel Alkohol zugethan, bis die Lösung klar war. Nachdem das Ganze zwei Tage lang auf dem Wasserbade sich selbst überlassen worden war, wurde der Alkohol zum grössten Theil verjagt, Wasser zugesetzt und mit Äther ausgezogen.

Nach dem Abdunsten des Äthers hinterblieb auf dem Uhrglase ein gelbes Öl, das sich als stickstoffhältig erwies, aber erst nach längerem Stehen krystallinisch erstarrte. Eine Stickstoffbestimmung ergab: 0·252 Grm. Substanz lieferten 14·4 CC feuchten Stickstoff. Barometerstand 723 Mm. Temperatur 15°; für $C_6H_4OH.CNOH.C_6H_4OH$

Berechnet	Gefunden
6·11%	6·35%

Aus diesem Versuche geht hervor, dass die Gegenwart weiterer Sauerstoffatome für die Reactionsfähigkeit des Ketonsauerstoffs gegen Hydroxylamin belanglos ist. Allerdings hat man es im Dioxybenzophenon mit Hydroxylsauerstoff zu thun, während im Diphenylenketonoxyd, wenn ihm die gewöhnliche Constitutionsformel wirklich zukommt, der Sauerstoff mit beiden Valenzen an Phenylengruppen gebunden ist.

Einem ferneren Einwande, dass vielleicht die hohe moleculare Zusammensetzung des Euxanthons und Diphenylenketonoxyds die Einwirkung des Hydroxylamins zu verhindern im Stande sei, wurde dadurch begegnet, dass es gelang, aus einer Verbindung von noch grösserem Moleculargewicht, dem Phenyl-α-Naphtylketon, ein Isonitrosoderivat zu erhalten.

Zur Darstellung des Ketons[1] wurde ein Gemenge von überschüssigem Naphtalin mit Benzoylchlorid bei Gegenwart von Zink erhitzt, bis keine Salzsäurenebel mehr entwichen. Das hiebei gewonnene Gemisch von Phenyl-α-Naphtylketon und Phenyl-β-Naphtylketon wurde durch fractionirte Krystallisation getrennt und das so gewonnene Phenyl-α-Naphtylketon mit salzsaurem Hydroxylamin behandelt.

Nach zwölfstündiger Einwirkung auf dem Wasserbade wurde der Alkohol verjagt, sodann mit Wasser versetzt, wobei sich die Flüssigkeit milchig trübt, und mit Äther ausgeschüttelt. Nach dem Verdunsten des Äthers hinterblieb ein gelbes Öl, das sich als stickstoffhältig erwies.

Die Verbrennung ergab:

0·2165 Grm. Substanz gaben 0·6535 Grm. CO_2 = = 0·1781 Grm. C und

0·219 Grm. H_2O = 0·01322 Grm. H

für $C_6H_5CNOH.C_{10}H_7$

	Berechnet	Gefunden
C =	82·59%	82·30%
H =	5·63	5·09

So konnte denn nach diesem Versuche das hohe Moleculargewicht des Diphenylenketonoxyds und Euxanthons nicht als Ursache angesehen werden, wesshalb diese Körper nicht mit Hydroxylamin reagiren, zumal da schon frühere Versuche ergeben hatten, dass so hoch moleculare Körper wie Benzil, Phenanthrenchinon, Anthractinon leicht Isonitrosokörper geben.

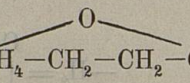
Alle diese Versuche scheinen dafür zu sprechen, dass die bisher angenommenen Ketonformeln des Diphenylenketonoxyds und Euxanthons zu verlassen seien. Für die Aufstellung einer neuen Formel liegen nun wenig directe Anhaltspunkte vor. Der Thatsache, dass die beiden Substanzen Hydroxylamin gegenüber nicht reactionsfähig sind, würde eine Anschauung Rechnung tragen, nach welcher die beiden Verbindungen laktonähnliche Constitution haben.

---

[1] Grucarevic und Merz, Berl. Berichte VI, S. 1246.

Dass α und γ Laktone nicht mit Hydroxylamin reagiren, wurde schon durch frühere Untersuchungen festgestellt.

Ich habe nun auch ein Δ Lakton, das Cumarin

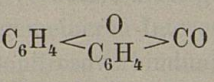


der Einwirkung mit Hydroxylamin unterworfen und hiebei gefunden, dass dieser Körper ebenfalls nicht im Stande ist, die Gruppe NOH aufzunehmen.

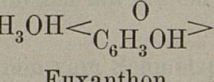
1 Grm. Cumarin wurde mit einer überschüssigen Menge salzsauren Hydroxylamins in zugeschmolzenem Rohr 10 Stunden lang auf 150° C. erhitzt.

Aufnahme von Stickstoff konnte nicht beobachtet werden.

Es scheint also nach diesem Versuch allgemein giltige Regel zu sein, dass alle Arten von Laktonen Hydroxylamin gegenüber indifferent sind. Die beiden Körper, als Laktone aufgefasst, hätten die folgenden Formeln:

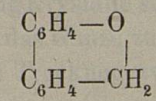


Diphenylenketonoxyd und



Euxanthon.

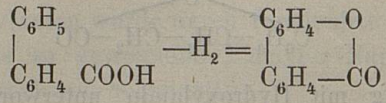
Es ist mir nun allerdings nicht gelungen, diese Körper auf das Diphenil zurückzuführen. Andererseits kann indessen die Reduction des Diphenylenkentonoxydes zu Diphenylenmethanoxyd nicht als Argument gegen die Laktonformel angeführt werden, da dieser Körper ebenso die Struktur



besitzen kann.

Indessen scheint dafür eine sonst unverständliche Synthese des sogenannten Diphenylenketonoxyds zu sprechen.

R. Richter[1] erhielt dasselbe aus dem Natonsalz der Orthodiphenylcarbonsäure und Phosphoroxydchlorid. Diese Reaktion kann man folgendermassen auffassen:



[1] Journ. f. prakt. Chemie. Bd. 28, S. 278.

Zur Kenntniss des Diphenylacetoxims.

(Aus dem Laboratorium des Prof V. Meyer in Zürich.)

Von **Eduard Spiegler.**

(Vorgelegt in der Sitzung am 24. April 1884.)

Da bisher noch kein Acetoxim aus der Reihe der aromatischen Verbindungen bezüglich seiner Derivate einem genaueren Studium unterzogen worden war, habe ich auf Veranlassung des Herrn Prof. Dr. V. Meyer es unternommen, ein solches Acetoxim genauer zu untersuchen.

Sowohl wegen der verhätnissmässig leichten Zugänglichkeit als auch wegen des allgemeineren Interesses, das dieser Körper bot, wurde hierzu die Isonitrosoverbindung des Benzophenons, das Diphenylacetoxim gewählt, welches bereits von Janny[1] durch Behandlung von Benzophenon mit freiem Hydroxylamin erhalten worden war.

20 Grm. Benzophenon vom Schmelzpunkt 48° C. wurden in Alkohol gelöst, eine wässerige Lösung überschüssigen salzsauren Hydroxylamins zugefügt, aus dieser durch Zusatz einer entsprechenden Menge Soda die Base in Freiheit gesetzt und nun so viel Alkohol hinzugethan, bis die Lösung klar war. Das Ganze erwärmte ich dann acht Tage lang auf dem Wasserbade. Nach Verlauf dieser Zeit wurde der Alkohol verjagt und zwar so lange, bis aus der heissen Lösung Krystalle sich auszuscheiden begannen. Nach dem Erkalten war das Ganze zu einem Krystallbrei erstarrt, aus welchem man durch Trocknen zwischen Filtrirpapier gleich das reine Diphenylacetoxim in schneeweissen, nadelförmigen Krystallen mit lebhaftem Diamantglanze erhielt.

---

[1] Berl. Berichte XV, S. 2782.

Der Methyl-, Äthyl- und Benzyläther wurden in der Weise dargestellt, dass man zur alkoholischen Lösung des Diphenylacetoxims etwas weniger als die berechnete Menge Natriumalkoholat und dann in kleinem Überschusse die Halogenalkyle beifügte. Das Gemisch wurde dann mehrere Stunden am Rückflusskühler gekocht, der Alkohol auf dem Wasserbade verjagt, Wasser und einige Tropfen Natronlauge zugesetzt (zur Lösung etwa unveränderten Diphenylacetoxims) und dann mit Äther ausgeschüttelt.

Methyläther.

Der so erhaltene Diphenylacetoxim-Methyläther stellt schöne Krystalle von blassgelber Farbe und dem Schmelzpunkte 92° C. dar. Die Stickstoffbestimmung bestätigte, dass derselbe der Formel $C_6H_5.CNOCH_3.C_6H_5$ entspricht.

0·2978 Grm. Substanz gaben 17·4 CC. feuchten Stickstoff = = 0·019178 Grm.

Barometerstand 724 Mm. Temperatur 16° C.

Für $C_6H_5.CNOCH_3.C_6H_5$

Berechnet:	Gefunden:
6·63%	6·44%

Aethyläther.

Der Diphenylacetoxim-Äthyläther wurde auf dieselbe Art dargestellt. Nach dem Verdunsten seiner ätherischen Lösung hinterblieb derselbe auf dem Uhrglase als ein gelbes Öl von scharfbitterem Geschmack und unangenehmem Geruch. Es konnte weder im Vacuum noch in der Winterkälte zum Krystallisiren gebracht werden und siedet unter theilweiser Zersetzung bei 276 bis 279° C.

Eine Stickstoffbestimmung ergab folgende Zahlen:

0·2478 Grm. Substanz lieferten 14·4 CC. feuchten Stickstoff = 0·015958 Grm. Barometerstand 720 Mm. Temperatur 15° C.

Für $C_6H_5.CNOC_2H_5.C_6H_5$

Berechnet:	Gefunden:
6·22%	6·43%

Benzyläther.

Auf demselben Wege wurde auch der Diphenylacetoxim-Benzyläther erhalten. Derselbe bildet schöne, weisse Krystalle, die bei 55—56° C. schmelzen.

Die Stickstoffbestimmung gab folgendes Resultat:

0·298 Grm. Substanz gaben 13·8 CC. feuchten Stickstoff = = 0·01529 Grm. Barometerstand 720 Mm. Temperatur 15° C.

Für $C_6H_5.CNO.CH_2.C_6H_5.C_6H_5$

Berechnet:	Gefunden:
48·7%	51·3%

Acetyläther.

Der Versuch, den Acetyläther darzustellen, bot insofern ein grösseres Interesse, als auch E. Nägeli[1], in der Absicht, den Acetyläther des Camphoroxims mittelst Acetylchlorids zu erhalten, nicht zu jenem gelangte, sondern unter Austritt von einem Molekül Wasser zum Anhydrid des Camphoroxims gelangte.

3 Grm. Diphenylacetoxim wurden mit 2 Grm. Acetylchlorid auf dem Wasserbade am Rückflusskühler erhitzt. Es begann sofort unter Entweichen dichter Salzsäureströme eine lebhafte Einwirkung, die sich indess bald mässigte. Das Erhitzen wurde so lange fortgesetzt, bis keine Salzsäurenebel mehr entwichen, was etwa drei Stunden währte. Hierauf wurde das unzersetzte Acetylchlorid verjagt, das zurückbleibende gelbe Öl in Äther gelöst und die Lösung zur Reinigung mit etwas Natronlauge durchgeschüttelt. Nach dem Verdunsten des Äthers auf dem Uhrglase hinterblieben weisse Kryställchen, schwer löslich in Alkohol, Äther und Ligroin, am besten in Chloroform, woraus sie auch umkrystallisirt wurden. Ihr Schmelzpunkt liegt bei 55° C.

---

[1] Berl. Berichte XVI. S. 2982.

Eine Stickstoffbestimmung zeigte jedoch, dass sich hier der Diphenylacetoxim-Acetyläther gebildet hat, und keinerlei Wasserabspaltung eingetreten war.

0·296 Grm. Substanz lieferten 15 CC. feuchten Stickstoff = = 0·01676 Grm. Barometerstand 726 Mm. Temperatur 15° C.

Für $C_6H_5CNO.CO.CH_3.C_6H_5$

Berechnet	Gefunden
5·85%	5·65%

Salzsaures Salz.

Das salzsaure Diphenylacetoxim wurde erhalten durch Einleiten trockenen Salzsäuregases (aus concentrirter Schwefelsäure mit concentrirter Salzsäure) in eine Lösung von Diphenylacetoxim in wasserfreiem Äther.

Vom so entstandenen Niederschlage wurde durch scharfes Absaugen an der Pumpe schell abfiltrirt und mit etwas absolutem Äther nachgewaschen.

Das über Schwefelsäure getrocknete Salz bildet ein weisses, krystallinisches Pulver, das sehr unbeständig ist und schon an der Luft leicht Salzsäure abspaltet.

0·358 Grm. Substanz gaben 0·215 AgCl = 0·053 Cl für $C_6H_5CNOH.HCl.C_6H_5$.

Berechnet	Gefunde
15·20%	14·80%

Natriumsalz.

Das Natriumsalz des Diphenylacetoxims wird erhalten, wenn man dieses in trockenem Äther löst und der Lösung etwas weniger als die berechnete Menge Natriumalkoholat (aus absolutem Alkohol und Natrium) beifügt. Man lässt nun eindunsten, wobei das Salz als weisses krystallinisches Pulver ausfällt und wäscht mit etwas wasserfreiem Äther nach.

Die Natriumbestimmung ergab:

0·436 Grm. Substanz gaben 0·137 Na_2SO_4 = 0·0443 Na für $C_6H_5CNONa.C_6H_5$.

Berechnet	Gefunden
10·50%	10·16%

Es sei mir an dieser Stelle noch gestattet, meinem hochverehrten Lehrer Herrn Prof. Dr. V. Meyer für die mir bei der Ausführung dieser Untersuchungen in so reichlichem Masse erwiesene hilfreiche Theilnahme und Unterstützung meinen herzlichsten Dank auszusprechen.

Über die Einwirkung von Kupferoxydhydrat auf einige Zuckerarten.

Von **J. Habermann** und **M. Hönig**.

Zweite Abhandlung.

(Vorgelegt in der Sitzung am 24. April 1884.)

In unserer ersten Abhandlung [1] gelangten jene Resultate zur Mittheilung, welche wir bei der Einwirkung von Kupferoxydhydrat auf neutrale und alkalische Lösungen der Dextrose, Levulose, Saccharose und des Invertzuckers erhalten haben.

In dem Folgenden wollen wir über die Wahrnehmungen berichten, die wir bei der Einwirkung des obgenannten Hydroxydes auf neutrale und alkalische Lösungen der Galaktose, des Milchzuckers, der Maltose, des Sorbins, des Dulcits und Mannits gemacht haben.

Bezüglich der Methode, die wir bei diesen Zuckerarten einhielten, kann bemerkt werden, dass sie völlig mit der von uns bei dem früheren Anlass eingehaltenen übereinstimmt, so zwar, dass wir diesbezüglich auf unsere erste Abhandlung verweisen können.

Galaktose. Dieser Zucker wurde von uns, aus durch mehrfaches Umkrystallisiren gereinigtem Milchzucker, nach der von Soxhlet gegebenen Vorschrift [2] dargestellt und repräsentirt nach vollzogener Reinigung durch Umkrystallisiren aus 70 Proc. Alkohol eine rein weisse, krystallinische Masse. Bei dieser Darstellung haben wir als zweites Spaltungsproduct des Milchzuckers

[1] Diese Monatshefte III. Bd. 651.

[2] Journ. f. pr. Chem. N. Folge 21, 269.

mit vollständiger Sicherheit die Dextrose constatirt, was hervorgehoben zu werden verdient, weil Soxhlet den auf die Spaltung des Milchzuckers gemachten Angaben Fudakowski's zwar nicht direct widerspricht, jedoch aber mit einigem Zweifel begegnet, indem er auf S. 270 der obcitirten Abhandlung sagt: „Die alkoholischen Waschflüssigkeiten (vom Reinigen der Galaktose), von denen die erste noch dünn syrupös war, wurden bei Seite gestellt und zeigten dieselben auch nach mehreren Monaten keine Krystallisation, obwohl eine solche nach den Angaben Fudakowski's zu erwarten gewesen wäre, da diese Lösungen den in Weingeist leichter löslichen Traubenzucker enthalten mussten."

Die von uns bei der Abscheidung der Galaktose erhaltenen weingeistigen Mutterlaugen erstarrten bei den mehrfach wiederholten Darstellungen nach dem Abdunsten des Weingeistes nach längerem, oft mehrmonatlichem Stehen, wenn sie die Consistenz eines dicken Syrups angenommen hatten, fast bis auf den letzten Rest zu einem Krystallbrei, welcher sich nach vollzogener Reinigung durch Abnutschen mittelst einer Filtrirpumpe, Aufstreichen auf poröse Thonplatten und wiederholtes Umkrystallisiren aus 90 Proc. Weingeist, als aus Dextrose bestehend erwies. Namentlich ist es das Drehungsvermögen der Krystalle, welches über ihre Natur keinen Zweifel aufkommen lässt: dasselbe wurde von uns für das gelbe Licht zu $\alpha_D = 53 \cdot 12$, für die Übergangsfarbe zu $\alpha_j = 54 \cdot 07$ gefunden. Diese Werthe stimmen mit den von Soxhlet und Tollens für Traubenzucker[1] ermittelten in höchst befriedigender Weise überein.

Was aber die bei der Einwirkung von Kupferoxydhydrat erhaltenen Zersetzungsproducte der Galaktose anbelangt, so haben wir auch hier, wie in allen früheren Fällen, die Wahrnehmung gemacht, dass die Qualität derselben die gleiche ist, ob nun die Einwirkung in neutraler oder alkalischer Lösung erfolgte und dass sich eine Verschiedenheit wieder nur in Bezug auf die Zeitdauer des Reactionsverlaufes geltend macht.

Die beobachteten Oxydationsproducte waren:

---

[1] Journ. f. pr. Chem. N. F. 21, 253.

1. Kohlensäure. 2. Ameisensäure, welche mit Wasserdämpfen durch Destillation abgeschieden und in das Barytsalz überführt wurde. Dieses gab bei der Analyse die folgenden Zahlen:

0·2576 Grm. bei 100° im Vacuum getrockneter Substanz lieferten 0·2634 Grm. schwefelsauren Baryt, welche 60·12 Proc. Baryum entsprechen. — Die Theorie verlangt 60·35 Procent Baryum.

3. Glycolsäure in sehr geringer Menge. Sie wurde aus der von der Ameisensäure getrennten Flüssigkeit durch wiederholtes Ausschütteln mit Äther gewonnen und dadurch isolirt, dass im ätherischen Auszug der Äther abdestillirt, der Rückstand mit heissem Wasser aufgenommen, durch kohlensauren Kalk abgesättigt und der glycolsaure Kalk durch vorsichtiges Hinzufügen von Weingeist abgeschieden wurde, um dann noch mehrfach umkrystallisirt zu werden.

Die bei der Analyse dieses Kalksalzes erhaltenen Zahlen sind die folgenden:

0·2937 Grm. bei 100° im Vacuum getrockneter Substanz hinterliessen nach dem Glühen 0·0855 Grm. Calciumoxyd, das entspricht 20·81 Proc. Calcium, während die Rechnung 21·05 Proc. Calcium verlangt.

4. Milchsäure. Sie wurde stets in relativ reichlicher Menge in dem Ätherauszuge aufgefunden und von der Glycolsäure in der früher angegebenen Art durch fractionirtes Fällen des Kalksalzes mit Weingeist getrennt.

Das Kalksalz, durch wiederholtes Umkrystallisiren gereinigt, resultirte schliesslich in Form von völlig farblosen, aus Nädelchen bestehenden, warzenförmigen Krystallaggregaten. Dieselben waren leicht löslich in Wasser und auch nicht allzuschwer in Weingeist.

Ihre Analyse ergab folgende Werthe:

a) 0·7830 Grm. lufttrockener Substanz gaben im Vacuum nach mehrstündigem Trocknen bei 100° *C.* bis zur Gewichtsconstanz 0·2151 Grm. Wasser ab; das sind 27·47 Proc.

b) 0·3213 Grm. bei 100° C. im Vacuum getrockneter Substanz lieferten 0·0830 Grm. Calciumoxyd; das entspricht 18·45 Proc. Cacium. Der Grad der Übereinstimmung mit den

berechneten Werthen ergibt sich durch folgende Nebeneinanderstellung:

	Gefunden	Berechnet $(C_3H_5O_3)_2Ca+4^1/_2H_2O$[1]
Wasser	27·47 %	29·22 %
Calcium.....	18·45 „	18·34 „

5. Eine mit Wasserdämpfen nicht flüchtige, in Äther unlösliche Säure (respective ein Säuregemisch), deren Kalksalz amorph und in Alkohol unlöslich ist. Der Calciumgehalt der mit Alkohol gesättigten und durch fractionirte Fällung gereinigten Verbindung zeigte für verschiedene Darstellungen ähnliche Schwankungen, wie wir sie in der ersten Abhandlung für die analogen Producte der seinerzeit untersuchten Zuckerarten constatiren konnten und es liegt demnach auch für die Galaktose, wenn nicht die Wahrscheinlichkeit, so doch die Möglichkeit vor, dass sich bei der Oxydation neben den oben charakterisirten Säuren auch noch andere einbasische, mehratomige mit 4—6 Atomen Kohlenstoffgehalt bilden.

6. Ausserdem fand sich stets ein Rest von unverändertem Zucker.

Über den Verlauf der Oxydation können wir die folgenden Beobachtungen mittheilen: Das Kupferoxydhydrat begann sich bald in neutraler, viel rascher noch in alkalischer Lösung, nach beginnendem Sieden zu verfärben; es war nach halbstündigem Kochen gelbgrün und nach einer Stunde nahezu rein rothgelb. Fast gleichzeitig mit der eintretenden Verfärbung des Kupferoxydhydrates begann sich das Barytwasser in dem an dem oberen Ende des Rückflusskühlers angebrachten Peligot'schen Apparate zu trüben, doch war die Trübung anfangs wenig stark. Bei den später eingetragenen Partien von Kupferoxydhydrat erfolgte die Reduction merklich schneller und die Kohlensäureentwicklung wurde sehr reichlich. Später nahm die Intensität der Reaction wieder ab und es kann gesagt werden, dass, wenn sie auch im Allgemeinen einen ähnlichen Verlauf wie beim Traubenzucker

[1] Nach Wislicenus.

zeigte, doch durchschnittlich bei der Galaktose etwas rascher verlief als bei jenem Zucker.

Milchzucker. Das von uns für die Untersuchung verwendete Präparat, wurde aus käuflichem Product durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Wasser, Kochen der Lösungen mit Thierkohle etc. dargestellt. Der Verlauf der Reaction zeigte nichts Auffälliges und ähnelte in Bezug auf die Zeitdauer der einzelnen Erscheinungen den seinerzeit beim Rohrzucker angegebenen Beobachtungen; auch hier geht allem Anscheine nach der Oxydation die Inversion voraus.

Ebenso zeigen sich die erzielten Oxydationsproducte nicht verschieden von jenen der Galaktose und nur die Mengenverhältnisse sind namentlich zwischen Milchsäure und Glycolsäure andere, d. h. es wurde stets die Glycolsäure beim Milchzucker in grösserer Menge gefunden, als bei der Galaktose. Die Ursache dieses Factums ist leicht verständlich und bedarf keiner weiteren Erörterung.

Die einzelnen Producte wurden in der mehrfach angegebenen Art getrennt und verificirt.

Maltose. Die Darstellung dieser Zuckerart ist uns stets in befriedigender Weise nach der von Herzfeld[1] gegebenen Vorschrift gelungen und verdient dieselbe nach unseren Erfahrungen den Vorzug vor jedem anderen bisher bekannten Recept.

Das Kupferoxydhydrat wird durch die Maltose ausserordentlich rasch, namentlich in alkalischer Lösung reducirt; doch lassen sich auch hier, allen Wahrnehmungen nach, insbesondere in neutraler Lösung drei Stadien bei dem Processe unterscheiden. In dem ersten Abschnitte, in welchem die Reduction des Kupferoxydhydrates etwas träge erfolgt, findet unzweifelhaft Inversion statt, während in der zweiten und dritten Phase die Erscheinungen in ähnlicher Weise wie beim Traubenzucker auftreten und es sind auch die Zersetzungsproducte der Maltose in qualitativer, wie in quantitativer Beziehung dieselben, wie bei der Dextrose.

---

[1] Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. 820. 209.

Sorbin. Von dieser kostspieligen Substanz haben wir 25 Grm. von H. Trommsdorff in Erfurt bezogen und bildete das Präparat nicht ganz rein weisse, harte, sehr süss schmeckende Krystalle. Die Einwirkung des Kupferoxydhydrates wurde mit je 5 Grm. Substanz u. z. theils in neutraler, theils in alkalischer Lösung mehrfach wiederholt und war der Verlauf der Reaction von allen bisher untersuchten Zuckerarten insoferne verschieden, als sie sich energischer und rascher verlaufend, wie in den übrigen Fällen, gestaltete. Schon in neutraler Lösung trat mit beginnender Erwärmung Verfärbung des Kupferoxydhydrates ein, die bei Beginn des Siedens deutlich die Bildung von Kupferoxydul verrieth und nach 10—15 Minuten war der Oxydschlamm gelbroth. Dabei hatte sich das Barytwasser im Peligot'schen Apparat anfangs nur wenig getrübt, während die Kohlensäureentwicklung in den späteren Stadien eine überaus reichliche wurde. Die Umwandlung des blauen Oxydschlammes in den rothen des Kupferoxyduls war stets eine sehr rasche und wurde erst dann träger, nachdem schon reichliche Mengen von Kupferoxydhydrat eingetragen worden waren.

Beim Arbeiten in alkalischer Lösung zeigte sich die Flüssigkeit nach beendigter Einwirkung, obwohl alkalisch reagirend, stark blaugrün gefärbt. Wurde diese Lösung indessen erwärmt, so entfärbte sie sich unter Abscheidung von etwas Kupferoxydul, welches Verhalten auf das Vorhandensein von kräftig reducirend wirkenden Verbindungen, welche vielleicht als Zwischenproducte auftreten, hinweist.

Für diese Auffassung spricht der Umstand, dass in allen Fällen, in welchen der Process bis zur Verlangsamung der Reduction des Kupferoxydhydrates geführt wurde, in der Flüssigkeit kein Sorbin nachgewiesen werden konnte, trotzdem sich diese Zuckerart durch überaus grosse Krystallisationsfähigkeit auszeichnet.

Als Producte der Oxydation haben wir in dem vorliegenden Falle beobachtet: 1. Sehr reiche Mengen an Kohlensäure, 2. Relativ sehr erhebliche Mengen von Ameisensäure. 3. Eine sehr geringe Menge einer in Äther löslichen braun gefärbten Substanz, welche durch kohlensaure Salze nur zum Theil abgesättigt werden konnte.

Die Natur dieses Körpers festzustellen, gelang uns wegen der geringfügigen Menge nur insoweit, dass wir sagen können, er stellt ein Gemenge einer indifferenten, harzartigen Substanz mit einer Säure dar, welche durch Bleizucker nicht gefällt werden kann und derenBarytsalz aus wässriger Lösung durch reichlichen Zusatz von Alkohol als braune, klebrige, nach dem Trocknen leicht zerreibliche, amorphe Masse abgeschieden wurde.

4. Eine Säure von der einfachsten Formel $C_3H_4O_6$, also von der Zusammensetzung der Glycerinsäure. Diese Säure haben wir in der mit Äther geschüttelten Flüssigkeit aufgefunden und sie daraus als Barytsalz durch Absättigen mit kohlensaurem Baryt und Eindampfen auf dem Wasserbade abgeschieden. Die Barytverbindung wurde nur nach längerem Stehen, wiederholtem Eintrocknen und Aufweichen mit Wasser krystallisirt erhalten. Einmal in diesen Zustand übergeführt, konnte sie durch Abnutschen des dicken Breies auf einem Platinfilterchen, Aufstreichen auf einer porösen Thonplatte und Umkrystallisiren aus geringen Wassermengen leicht gereinigt werden. Sie bildete schliesslich eine weisse, strahlig krystallinische Masse, welche sich unter dem Mikroskop als aus durchaus gleichartigen, farblosen Krystallnädelchen bestehend erwies. Das Salz reducirte Fehling'sche Kupferlösung nicht und gab bei der Analyse das folgende Resultat:

1. 0·1096 Grm. bei 100° C. im Vacuum getrockneter Substanz gaben 0·0735 Grm. schwefelsauren Baryt, das entspricht 39·43 Proc. Baryum.
2. 0·1492 Grm. trockener Substanz lieferten 0·1011 Grm. schwefelsauren Baryt, gleich 39·84 Proc. Baryum.

	Gefunden		Berechnet
	I.	II.	$(C_3H_5O_4)_2Ba$
Baryum	39·43 %	39·84 %	39·48 Proc.

Wenn nun einerseits die erhaltenen analytischen Werthe dafür sprechen, dass das untersuchte Salz nichts Anderes als glycerinsaures Baryt darstellt, so ist doch anderseits die Übereinstimmung zwischen den von uns über das Salz gemachten Wahrnehmungen und den über das glycerinsaure Baryt vorliegenden allerdings ziemlich mangelhaften Angaben, keine sehr befriedi-

gende, indem der glycerinsaure Baryt als aus kugligen, von kleinen Blättchen zusammengesetzten Krystallaggregaten bestehend, beschrieben wird. Allerdings muss hiezu bemerkt werden, dass sich diese Angaben auf eine aus Weingeist krystallisirte Substanz beziehen, während wir unsere Krystallnädelchen, wie angegeben, aus wässriger Lösung erhalten haben. Da in Bezug auf die analytischen Daten die Möglichkeit nicht ausgeschlossen war, dass die Verbindung das Salz einer Zuckersäure repräsentirt, so haben wir ferner den Versuch gemacht, aus der Barytverbindung mit Zuhilfenahme von schwefelsaurem Kali und Essigsäure saures zuckersaures Kali darzustellen. Der Erfolg war insofern ein vollständig negativer, als wir die letztgenannte Verbindung nicht erhalten haben und dafür eine wawellitartig anschiessende krystallinische Substanz erhielten, welche mit dem glycerinsauren Kali übereinstimmend zusammengesetzt ist.

0·1329 Grm. bei 100° im Vacuum getrockneter Substanz gaben 0·0795 Grm. schwefelsaures Kali, das sind 26·84 Proc., während die Formel 27·13 Proc. verlangt.

Aber auch jetzt können wir die Frage, ob die in Rede stehende Säure wirklich Glycerinsäure ist, endgiltig nicht beantworten, weil über das normale glycerinsaure Kali keine Angaben in der Literatur zu finden sind und weil wir über die zum weiteren Studium nothwendigen Mengen unserer Säure nicht verfügen.

Mannit und Dulcit wirken weder in neutraler noch in alkalischer Lösung auf Kupferoxydhydrat ein und stimmt dieses Verhalten mit jenem gegenüber Fehling'scher Lösung vollständig überein.

Die im Vorstehenden mitgetheilten Wahrnehmungen zeigen im Allgemeinen grosse Übereinstimmung mit denjenigen, welche wir in unserer ersten Abhandlung über eine Anzahl anderer Zuckerarten mitgetheilt haben und es lässt sich die Bildung der meisten jetzt und früher beobachteten Oxydationsproducte in

ziemlich einfacher Weise erklären, wenn man für die Glucose, Levulose und den Sorbin die Auffassung als isomere fünfatomige Aldehyd- respective Ketonalkohole gelten lässt. Es bildet für diese Auffassung auch die von uns unter den Oxydationsproducten des Sorbins aufgefundene Glycerinsäure, die sich möglicherweise auch bei den anderen Zuckerarten bildet, kein Hinderniss. Dagegen lässt sich die beobachtete reichliche Bildung von Milchsäure bei der Galactose und dem Milchzucker durch Oxydation in ungezwungener Weise kaum erklären, wenn man auch für diese Zuckerart eine der obigen ähnliche Annahme über die Constitution derselben macht.

Brünn, Laboratorium der allgemeinen Chemie.

Über die Darstellung des Phenylcyanamids.

Von Dr. **Franz Berger.**

(Aus dem Laboratorium des Prof. Dr. J. Habermann an der k. k. technischen Hochschule in Brünn.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 24. April 1884.)

Vor einigen Jahren veröffentlichte ich eine vorläufige Mittheilung über die Einwirkung des Acetamids auf das Phenyl cyanamid.[1] Da sich das Studium dieser Reaction sehr complicirte, so benöthigte ich dafür grössere Quantitäten des letzterwähnten Körpers, deren Präparation nach den bestehenden Vorschriften keine gerade bequeme zu nennen war. Bevor ich nun auf die Abänderung eingehe, welche ich mit Erfolg schon oftmals angewendet habe, sei es mir gestattet, die vorliegenden Methoden und Vorschriften in Betreff ihrer Ausführbarkeit charakterisiren zu dürfen.

Die Methoden zur Darstellung des Phenylcyanamids zerfallen in zwei Gruppen: Die eine beruht auf der Überführung des Anilins durch Chlorcyan in den verlangten Körper, die andere benützt als Zwischenglied den Monophenylsulfoharnstoff, welchem auf irgend eine Art Schwefelwasserstoff zu entziehen ist. Ich habe mich lange Zeit der ersten Methode von Cloëz und Cahours[2] bedient, bin aber einestheils wegen der Giftigkeit des Chlorcyans, welche längeres Arbeiten damit sehr lästig macht, anderntheils und besonders wegen der schlechten Ausbeuten, die ganz und gar nicht der folgenden Reactionsgleichung

$$2C_6H_5.NH_2 + CN.Cl = C_6H_5.NH_2.HCl + CN.NH.C_6H_5$$

---

[1] Ber. d. chem. Ges. XIV, 1256.

[2] Ann. Chem. Pharm. 90, 91.

entsprechen, indem kaum die Hälfte der berechneten Menge des Anilins der Gleichung entsprechend umgewandelt wird, davon abgegangen.

Die zweite Methode führt den Monophenylsulfoharnstoff unter Entziehung von Schwefelwasserstoff nach der Gleichung

$$NH_2.CS.NH.C_6H_5 = H_2S + CN.NH.C_6H_5$$

nahezu quantitativ in Phenylcyanamid über. Es handelt sich also hier um die leichte, bequeme und billige Darstellung von beliebigen Quantitäten des genannten Ausgangsproductes. Auch hier sind zwei Methoden zu unterscheiden, deren eine — Bildung aus Phenylsenföl und Ammoniak nach A. W. Hofmann[1] — für mich wegen der bedeutenden Kosten nicht in Betracht zu ziehen war. Die zweite Gruppe beruht auf der Wechselwirkung zwischen Anilin und Rhodanammonium[2], unter welchen Vorschriften mir diejenige von Clermont am bequemsten erscheint, insofern sie in kürzester Zeit und mit den geringsten Kosten ein Product liefert, welches man nach einmaligem Krystallisiren aus heissem Wasser als für die meisten Zwecke rein ansprechen kann. Die Ausbeuten betrugen stets so viel, als Anilinchlorhydrat in Arbeit genommen war — also 85% der theoretischen — wobei die davon abfiltrirten beträchtlichen Mutterlaugen gar nicht weiter verarbeitet wurden. An dieser Stelle möchte ich nicht verfehlen, auf das eigenthümliche Verhalten des Rhodankaliums gegen die Chlorhydrate der aromatischen Aminbasen im Gegensatze zum Rhodanammonium hinzuweisen: das erstere Salz liefert nämlich unter sonst gleichen Bedingungen die zweifach substituirten Sulfoharnstoffe, welche Reaction bereits vor langer Zeit von A. W. Hofmann[3] aufgefunden wurde und ich später zu bestätigen[4] Gelegenheit hatte.

Für die Darstellung des Phenylcyanamids aus Monophenylsulfoharnstoff kommen nun diejenigen Vorschriften in Betracht,

---

[1] Jahresber. 1858, 349.

[2] H. Schiff: Ann. Chem. Pharm. 148, 338; C. Liebermann: Ebendaselbst 207, 122; Clermont: Compt. rend. 82, 512.

[3] Ann. Chem. Pharm. 70, 142.

[4] Ber. d. chem. Ges. XII, 1854.

welche A. W. Hofmann[1] — Entschwefeln durch Bleioxyd in alkoholischer Lösung — und B. Rathke[2] — Entschwefeln durch Bleioxyd in alkalischer Lösung und nachheriges Ausfällen durch Essigsäure — angegeben haben. Wenn ich nun auch der letzteren Vorschrift den Vorzug gebe, so leidet sie an einem bedeutenden Mangel, nämlich an der Anwendung des Bleioxydes. Man ist stets genöthigt, einen bedeutenden Überschuss — etwa das Doppelte — zu nehmen, bis die Entschweflung beendet und ist ausserdem beim Arbeiten mit grösseren Quantitäten in der unangenehmen Lage, die stark alkalische Flüssigkeit öfter vom Schwefelblei abfiltriren zu müssen. Ich habe daher diese Darstellungsweise dahin abgeändert, dass ich auf den in der alkalischen Lösung befindlichen Sulfoharnstoff Bleihydroxyd — ich möchte sagen in statu nascendi — einwirken lasse. Zu diesem Zwecke wird der Monophenylsulfoharnstoff in starker überschüssiger Kalilauge (30%iger) unter Erwärmen auf dem Wasserbade gelöst und mit einer ziemlich concentrirten heissen Lösung von Bleizucker in Wasser nach und nach versetzt, wobei nach jedesmaligem Eingiessen tüchtig durchzuschütteln ist.

Die Anwendung des neutralen Bleiacetats $Pb(C_2H_3O_2)_2+3aq$ gewährt den Vortheil, dass man mit genau berechneten Mengen ausreicht (ich verwende stets auf 50 Grm. des zu entschwefelnden Sulfoharnstoffes 125 Grm. krystallisirten Bleizucker statt der berechneten 124·6 Grm.). Überdies ist die alkalische Lösung selbst Indicator genug, ob die Entschweflung bereits beendet, denn ich habe stets bemerkt, dass selbst der reinste Monophenylsulfoharnstoff sich unter Braunfärbung löst; ist daher die Operation durch Zusatz der berechneten Menge von Bleizucker zu Ende geführt, so ist auch die über dem Schwefelblei stehende Flüssigkeit farblos geworden. Ein zweiter Vortheil bei dieser Abänderung ist endlich auch der, dass durch die freiwerdende Essigsäure des Bleiacetats bereits ein beträchtlicher Theil des Alkalis abgestumpft ist, so dass dann bei weitem weniger von dieser Säure zur Ausfällung des Phenylcyanamides benöthigt wird. Dabei ist nur zu beachten, dass die abfiltrirte alkalische Flüssigkeit voll-

---

[1] Ber. d. chem. Ges. III, 266.

[2] Ebendaselbst XII, 773.

kommen erkaltet ist und auch keine namhafte Erwärmung beim Absättigen erleidet. Das ausgefällte Cyanamid wird filtrirt und stark gepresst, in diesem Zustande fühlt es sich fettig an, lässt sich sehr leicht pulvern und entspricht der Formel $C_7H_6N_2 + 3aq$. Auch die Ausbeuten nach diesem Verfahren sind zufriedenstellend, denn sie schwanken zwischen 75—80% der berechneten. Das so erhaltene Phenylcyanamid — es wurde bereits mehr als 1 Kgr. Monophenylsulfoharnstoff verarbeitet — zerfliesst im Vacuum über Schwefelsäure, um nach 2—3 Tagen eine zähe, teigartige Consistenz anzunehmen. Erst in diesem Zustande unterziehe ich es der Einwirkung des Acetamids, über welche Reaction ich in kürzester Zeit ausführlich berichten zu können hoffe.

Die aromatischen Säuren als farbstoffbildende Substanzen.

Von **Carl Zulkowsky.**

(Vorläufige Mittheilung.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 24. April 1884.)

Gräbe und Caro haben die interessante Beobachtung gemacht, dass Aurin durch Einwirkung des Wassers bei 220 bis 250° C. in Dioxybenzophenon und Phenol zerfällt. Sie versuchten diese Reaction umzukehren und aus obigen Verbindungen Aurin herzustellen, was jedoch nicht direct gelang.[1]

Ich habe ferner Aurin durch Schmelzen mit Ätzkali in Phenol und Paraoxybenzoesäure gespalten;[2] ein Vorgang, welcher in folgender Gleichung seinen Ausdruck findet:

$$C_{19}H_{14}O_3 + 4KHO = C_7H_4K_2O_3 + 2C_6H_5KO + 2H_2O$$

Aurin — Kalihydrat — Kalisalz der Paraoxybenzoesäure — Phenolkalium — Wasser

Durch Umkehrung dieser Reaction war es mir ebenfalls nicht möglich, zum Aurin zu gelangen.

Wenn man Paraoxybenzoesäure oder Salicylsäure mit Phenol und Schwefelsäure vermischt und auf circa 140° C. erhitzt, so färbt sich die Schmelze allerdings goldgelb, aber sie bleibt selbst nach sechsstündiger Erhitzung dünnflüssig; ein Zeichen, dass die Reaction sehr träge verläuft. Man ist ausser Stande, irgend welche greifbare Mengen dieses Farbstoffes zu erhalten und muss sich damit begnügen, dass die Schmelze mit Ätzkali die Farbenreaction des Aurins zeigt.

Anders gestaltet sich die Sache, sobald man anstatt gewöhnlichem Phenol mehratomige Phenole verwendet. In diesem Falle

---

[1] Berliner Berichte 1878, 1348.

[2] Berliner Berichte 1877, 463.

greifen nicht nur obgenannte Oxysäuren, sondern sehr wahrscheinlich alle aromatischen Säuren energisch ein, sobald die Reaction durch ein wasserentziehendes Mittel, wie z. B. Schwefelsäure, Zinkchlorid und Zinnchlorid, unterstützt wird.

Zur Darstellung farbiger Condensationsproducte hat man bisher aromatische Aldehyde (Bittermandelöl), aromatische Chloride (Benzotrichlorid) und das Phtalsäureanhydrid verwendet.

Meines Wissens kam bisher nur eine einzige aromatische Säure, nämlich die Phtalsäure, speciell zur Darstellung des Galleïns, in Verwendung, aber auch da wurde das Anhydrid derselben vorgezogen.

Die Fähigkeit der aromatischen Säuren mit mehratomigen Phenolen Condensationsproducte zu bilden, scheint nach Allem bisher nicht beobachtet worden zu sein und sie dürfte die Chemie der künstlichen Farbstoffe nicht unwesentlich bereichern.

Ich habe mich bisher darauf beschränkt, nur die Reactionsfähigkeit der Benzoesäure und der Salicylsäure auf Resorcin, Orcin und Pyrogallussäure zu prüfen. Die reichlichen Farbstoffausbeuten lassen auf einen ziemlich glatten Verlauf des Processes schliessen und es ist mehr als wahrscheinlich, dass sich ebenso die anderen aromatischen Säuren oder wenigstens deren nächststehende Verwandte verhalten werden.

Die Reactionsproducte habe ich vorläufig nicht näher untersucht und ich kann daher noch nicht sagen, ob denselben die der Theorie entsprechende Zusammensetzung zukömmt. Ihre Eigenschaften stimmen mehr oder weniger mit den Phtaleïnen überein.

Die Ergebnisse meiner Erstlingsversuche theile ich in Nachfolgendem mit und behalte mir die weitere Erforschung dieses ziemlich umfangreichen Gebietes vor.

Benzoesäure und Resorcin.

Die Bereitung des Farbstoffes aus diesen Materialien geschieht auf folgende Weise:

In einen Kolben wird das Gemisch von 1 Molekül Benzoesäure und 2 Molekülen Resorcin gebracht und so viel granulirtes wasserfreies Zinkchlorid hinzugesetzt, als das Resorcin wiegt. Der Kolben wird mit einem durchbohrten Korkstöpsel geschlossen,

durch dessen Canal ein Stück Glasrohr hindurchgeht, um etwaigen Gasen und Dämpfen freien Abzug zu gestatten. Man stellt denselben in ein Paraffinbad und erhitzt den Inhalt auf 170—180° C. Die Reaction tritt gleich nach dem Schmelzen der Mischung ein, welche sich anfänglich gelb, später tiefroth färbt. So lange noch Stückchen des Zinkchlorides zu bemerken sind, ist der Kolben manchmal umzuschwenken. Sollte sich in den höheren Lagen des Kolbens etwas Sublimat ansetzen, so muss dasselbe durch tieferes Einsenken des Kolbens abgeschmolzen oder mittelst eines Glasstabes hineingestossen werden.

Nach 6—8 Stunden lässt man abkühlen, füllt den Kolben mit kochendem Wasser an und erweicht die Schmelze vollends auf dem Wasserbade. Man kühlt den Inhalt durch Einstellen in kaltes Wasser ab und giesst die gelbe, zinkhaltige Lauge von dem Rückstande ab. Dieses Auslaugen wird noch 4—5 Mal wiederholt; schliesslich bleibt ein kantharidenglänzender Rückstand übrig, welcher bei völliger Abkühlung fest ist.

Um den Farbstoff krystallisirt zu erhalten, übergiesst man denselben mit möglichst wenig 50percentigem Weingeist, worin er ungemein leicht löslich ist, und erhitzt zum Kochen, bis sich der Rückstand völlig aufgelöst hat.

Aus der tiefbraunen Lösung scheiden sich gleich beim Abkühlen Krystalle aus, welche man durch längere Zeit im Kolben vermehren lässt. Schliesslich werden dieselben abfiltrirt, deren Mutterlauge kräftig abgesaugt und mit etwas 50percentigem Weingeist gewaschen.

Die so erhaltenen und getrockneten Krystalle lösen sich in Weingeist weit schwieriger auf, als das Rohproduct. Deren Lösung ist goldgelb und zeigt eine hellgrüne Fluorescenz, welche bei Zusatz von Ammoniak oder Kali viel stärker hervortritt.

Der Theorie nach sollte dieser Farbstoff mit Doebner's Resorcinbenzeïn identisch sein, welches aus Resorcin und Benzotrichlorid erhalten wurde.[1]

Ich habe auch eine andere Darstellungsmethode dieses Körpers versucht, welche auf der Anwendung der Schwefelsäure

---

[1] Berliner Berichte 1880, 610.

als wasserentziehendes Mittel beruht und welche sehr zufriedenstellende Ergebnisse lieferte.

Hiefür werden dieselben Gewichtsmengen der Rohstoffe und so viel Schwefelsäure angewendet, als man Resorcin genommen. Man erhitzt diese Mischung auf 130—135° C. circa drei Stunden lang, nach welcher Zeit der Process schon beendet ist. Eine Entwicklung von Schwefeldioxyd konnte während der Reactionsperiode nicht wahrgenommen werden. Nach dem Erkalten der Schmelze wird diese mit Wasser in vorhin beschriebener Weise ausgelaugt. Der Rückstand stellt eine kantharidenglänzende, mehr oder weniger feste Masse dar.

Um die chemisch gebundene Schwefelsäure und sonstige Verunreinigungen zu entfernen, wird das Rohproduct in einer Porzellanschale mit verdünnter Natronlauge in solcher Menge ausgekocht, dass noch ein kleiner Rückstand übrigbleibt, in dem sich die letzteren angesammelt befinden. Aus der alkalischen Lauge wird der Farbstoff mit Essigsäure herausgefällt und auf diese Weise von der Schwefelsäure getrennt. Der erhaltene braune Niederschlag wird abfiltrirt und mit Wasser gewaschen. Löst man denselben in kochendem 60percentigen Weingeist auf, so krystallisirt aus der Lösung der Farbstoff ohne Schwierigkeit heraus.

Benzoesäure und Orcin.

Wenn man 1 Molekül Benzoesäure, 2 Moleküle entwässertes Orcin und eine dem letzteren gleiche Gewichtsmenge von Schwefelsäure auf 130—135° C. erhitzt, so färbt sich die Mischung sofort gelbroth und die Reaction ist in circa vier Stunden beendet.

Behandelt man die Schmelze wie die frühere mit heissem Wasser, so erhält man das gereinigte Reactionsproduct als stahlgrüne, metallglänzende, spröde Masse, deren Pulver lebhaft roth ist.

Behufs seiner Reinigung wird dasselbe wie das Resorcinproduct mit einer zur völligen Lösung ungenügenden Menge verdünnter Natronlauge ausgekocht und der Farbstoff aus seiner alkalischen Lösung mit Essigsäure gefällt.

Man erhält denselben als einen goldgelben Niederschlag, dessen weingeistige Lösung eine schöne goldgelbe Farbe und eine schwache dunkelgrüne Fluorescenz besitzt. Wird dieselbe mit Ammoniak versetzt, so tritt die Fluorescenz stärker hervor.

Aus weingeistiger Lösung war es nicht möglich, diesen Körper krystallisirt zu erhalten, dagegen gelingt dies leicht bei Anwendung von Eisessig als Lösungsmittel.

Benzoesäure und Pyrogallussäure.

Wenn man 1 Molekül Benzoesäure, 2 Moleküle Pyrogallussäure und eine der letzteren gleiche Gewichtsmenge Schwefelsäure auf 120—130° C. erhitzt, so färbt sich die Mischung sofort gelb, später braun und wird schliesslich selbst in dünnen Schichten ganz undurchsichtig. Die Reaction dürfte schon in $2^1/_2$ Stunden beendet sein.

Wird diese Schmelze in heisses Wasser gegossen, so scheiden sich lichtrothe Flocken, aber keine harzigen, metallglänzenden Massen ab; höchstens bemerkt man an der Oberfläche eine dünne, farbenspielende Haut.

Der gebildete Farbstoff ist in heissem Wasser löslich und krystallisirt beim Erkalten sehr leicht und, wie es scheint, auch ziemlich vollständig heraus.

Wenn man also obige Flüssigkeit aufkocht und rasch durch ein Faltenfilter filtrirt, so scheiden sich aus der braunrothen, wie eine Blauholzbrühe aussehenden Flüssigkeit Krystalle von ziemlicher Grösse ab, welche abfiltrirt und mit etwas kaltem Wasser gewaschen werden.

Behufs weiterer Reinigung wird die feuchte Krystallmasse in kochendem Wasser aufgelöst, die heisse Flüssigkeit rasch filtrirt, wo sich neuerdings der Farbstoff in schönen Krystallen abscheidet. Wenn man letztere abfiltrirt, wäscht und womöglich im Vacuum trocknet, so zeigen sie eine eigenthümliche braunrothe Farbe. Betrachtet man dieselben unter dem Mikroskope, so gewahrt man, dass sie eigentlich ungefärbt sind, jedoch stellenweise mit einem gefärbten Überzug behaftet sind, der wahrscheinlich ein Oxydationsproduct ist. Ich vermuthe, dass dieser Körper nahezu farblos erhalten werden könnte, wenn man dessen Lösung etwas schweflige Säure zusetzen würde.

Die weingeistige Lösung des krystallisirten Farbstoffes besitzt eine braunrothe Farbe, wird mit Ammoniak prachtvoll violett, dagegen bewirkt Ätzkali eine Missfarbe.

Benzoesäure-Anhydrid und Resorcin.

Ich habe anstatt Benzoesäure auch deren Anhydrid in den Kreis meiner Untersuchungen gezogen, jedoch einstweilen nur ein Resorcinproduct unter Zuhilfenahme von Zinkchlorid dargestellt.

Die Reaction verläuft mindestens ebenso schön und wenn man die mit kochendem Wasser ausgelaugte Schmelze mit möglichst wenig 50percentigem Weingeist kocht, so lösen sich vornehmlich die Beimengungen mit tiefbrauner Farbe auf, während der reine Farbstoff in Krystallen zurückbleibt.

Salicylsäure und Resorcin.

Wenn man anstatt Benzoesäure Salicylsäure, als wasserentziehendes Mittel Zinkchlorid oder Schwefelsäure anwendet und die Temperatur auf 130—140° C. hält, so färbt sich die Schmelze sehr bald intensiv roth.

Wenn diese Temperaturgrenze überschritten wird, so entwickelt sich Kohlensäure, welche man durch Barytwasser nachweisen kann.

Bei Anwendung von Zinkchlorid ist der Process in sechs bis acht Stunden und bei Anwendung von Schwefelsäure in vier bis fünf Stunden vollendet. Die Behandlung der Schmelze geschieht so wie bei Benzoesäure.

Der Farbstoff läst sich leicht rein erhalten, indem man die ausgelaugte Schmelze oder eventuell das aus der alkalischen Lösung mit Essigsäure gefällte Hydrat, in möglichst wenig 50percentigem, kochenden Weingeist auflöst.

Aus der tiefbraunen Lösung scheidet sich derselbe allmälig in Krystallen ab, welche abfiltrirt und mit 50percentigem Weingeist gewaschen werden.

Die so erhaltenen und getrockneten Krystalle haben eine dunkelrothbraune Farbe; die weingeistige Lösung derselben ist rothgelb und zeigt eine grüne Fluorescenz, welche durch Zusatz

von Ammoniak ungemein intensiv hervortritt. Ich kenne keine Substanz, deren Lösung so stark fluoresciren würde.

Der Theorie nach sollte diese Verbindung das Oxyderivat des Resorcinbenzeïns sein.

Die Salicylsäure liefert eine geringere Ausbeute als die Benzoesäure und ihr Anhydrid; auch ist die Menge der verunreinigenden Stoffe grösser, woraus gefolgert werden muss, dass dieselbe weniger reactionsfähig ist.

Mit Paraoxybenzoesäure und mehratomigen Phenolen habe ich bisher keine Versuche angestellt, obwohl ich glaube, dass sich diese Säure als Paraverbindung reactionsfähiger erweisen dürfte. Phenol wird von derselben in der That stärker angegriffen als von der Salicylsäure.

Laboratorium für chemische Technologie an der k. k. technischen Hochschule in Brünn.

Über den Diäthylalizarinäther.

Von J. Habermann.

(Vorgelegt in der Sitzung am 8. Mai 1884.)

Der überaus glatte Verlauf, welchen die Reactionen in der Regel bei der Darstellung von Chlor-, Brom-, Nitroderivaten etc. der Dialkyläther des Hydrochinons und Resorcins nehmen, hat in mir den Wunsch wachgerufen, auch die diesbezüglichen Abkömmlinge der Alizarinäther, und zwar zunächst des Diäthylalizarins, darzustellen und zu studiren.

Über diese Substanz liegen Angaben von Schützenberger vor,[1] welcher den Äther durch Erhitzen von Natriumalizarin mit Jodäthyl in einem geschlossenen Gefässe auf 120° dargestellt hat, und ohne über die Reinigung desselben nähere Angaben zu machen, denselben als eine hellgelbe, in Wasser unlösliche, in Alkohol lösliche Substanz beschreibt. Die von ihm mitgetheilten Beleganalysen differiren sehr erheblich von dem berechneten Werthe, indem er den Kohlenstoffgehalt der Verbindung zu 71·4% ermittelte, während die Formel $C_{14}H_6O_2(O.C_2H_5)_2$ 72·96% verlangt.

Es schien mir also auch nach dieser Richtung geboten, den Körper neuerdings zu untersuchen.

Mit Rücksicht auf das mir unmittelbar zu Gebote stehende Material habe ich seine Darstellung mit Alizarin, Äthylkaliumsulfat und Ätzkali unternommen und wurde dabei unter Berücksichtigung der Molecularverhältnisse nach dem für die Gewinnung der Hydrochinonäther[2] etc. eingehaltenen Vorgange verfahren.

---

[1] Beilstein, Handbuch der organischen Chemie. II. Bd., p. 1735. Auerbach, Das Anthracen. II. Aufl., p. 148. Schützenberger, Die Farbstoffe. II. Bd., p. 114.

[2] Ann. d. Chemie u. Pharm. 177. 340.

Nach mehrstündigem Erhitzen auf 160—170° zeigte sich der Röhreninhalt gesintert, manchmal auch theilweise verkohlt und an einzelnen Stellen fand sich meistens ein geringes Sublimat von goldgelben Krystallnadeln. Der Röhreninhalt wurde sodann mit verdünnter Schwefelsäure sauer gemacht, mit Wasser stark verdünnt, und mit sehr reichlichen, vielfach erneuerten Äthermengen kräftig geschüttelt.

Hiebei färbte sich der Äther anfangs dunkler, später heller gelb. Die Ätherauszüge wurden vom unveränderten Alizarin und dem etwa entstandenen Monoäther dadurch zu befreien gesucht, dass sie mit schwach alkalisch gemachtem Wasser wiederholt so lange geschüttelt wurden, als das Wasser sich noch deutlich violett färbte. Aus den ätherischen Auszügen wurde die Substanz sodann durch Abdestilliren und Abdunsten des Lösungsmittels gewonnen und in einigen Fällen dadurch gereinigt, dass sie in einer reichen Menge von siedendem absoluten Alkohol gelöst, die heisse Lösung filtrirt und hierauf mit Wasser soweit verdünnt wurde, dass sie sich bleibend trübte. Beim Erkalten schied sich sodann ein Theil der Verbindung als krystallinischer Niederschlag aus, welcher auf Leinwand gesammelt, mässig stark gepresst und getrocknet wurde.

In anderen Fällen wurde der beim Abdunsten des Äthers hinterbleibende Rückstand zum Zwecke der Reinigung in Chloroform gelöst, die Lösung mit einer reichlichen Äthermenge verdünnt und mehrfach mit Wasser geschüttelt, welches vorher schwach, aber deutlich alkalisch gemacht worden war.

Schliesslich wurde die wässerige von der ätherischen Schichte mittelst Scheidetrichter geschieden, durch ein trockenes Filterchen filtrirt und in einem mit einem Uhrglase bedeckten Becherglase zum Abdunsten bei Seite gestellt. Die sich allmälig ausscheidenden Krystallisationen wurden in einzelnen Antheilen gesammelt und nur die erste Fraction analysirt, da sich insbesondere auch die zweite im Aussehen nicht verschieden zeigte.

Die nach der einen oder anderen Art gereinigte Substanz besteht aus satt goldgelben bis bräunlichgelben Aggregaten, die sich aus nadelförmigen, unter der Loupe durchsichtigen Krystälchen zusammensetzen.

Die Verbindung ist so gut wie unlöslich im kalten, etwas löslich im heissen Wasser. Die Lösung hat eine schwach gelbe Farbe, trübt sich beim Abkühlen und wird durch Zusatz von etwas Ätzlauge lebhaft roth. Reichlicher als im Wasser löst sich der Alizarinäther in starkem Weingeist, namentlich beim Erwärmen. Die Lösung ist reingelb gefärbt und wird durch Wasserzusatz stark getrübt. Fast ebenso reichlich wie im Weingeist löst sich der Körper im Äther und aus dieser Lösung scheidet er sich beim langsamen Abdunsten in sternförmig gruppirten Krystallnädelchen aus. Die Verbindung löst sich wenig im Petroleumäther, reichlicher in Benzin, Schwefelkohlenstoff, Amylalkohol und am reichlichsten in Chloroform.

Von concentrirter Salpetersäure und von Salpeterschwefelsäure wird sie mit goldgelber Farbe gelöst und aus diesen Lösungen scheiden sich beim Verdünnen mit Wasser nur wenige Flocken aus.

Aus der dunkelgelbbraunen Lösung in concentrirter Schwefelsäure scheiden sich beim reichlichen Wasserzusatze hellgelbe Flocken aus, welche mit Ätzkali weder violett noch roth gefärbt werden.

Ebenso wie die concentrirte Schwefelsäure scheint auch das Brom namentlich in einer Chloroformlösung chemisch einzuwirken. Der Schmelzpunkt der Substanz konnte nicht ermittelt werden, da sie sich schon vor eintretendem Schmelzen zersetzt. Im Wasserstoffstrome verflüchtigt sie sich allem Anscheine nach unverändert.

Die Analyse ergab die folgenden Werthe:

I. 0·1752 Grm. gaben 0·4657 Grm. Kohlensäure und 0·0781 Grm. Wasser.

II. 0·1538 Grm. Substanz gaben 0·4094 Grm. Kohlensäure und 0·0605 Grm. Wasser.

III. 0·1475 Grm. Substanz gaben 0·3960 Grm. Kohlensäure und 0·0760 Grm. Wasser.

In Procenten ausgedrückt, gibt das:

	I.	II.	III.	$C_{14}H_6O_2(OC_2H_5)_2$
Kohlenstoff....	72·54	72·60	73·22	72·96
Wasserstoff....	4·95	4·37	5·72	5·35

Lassen die Ergebnisse der Analyse keinen Zweifel über die Reinheit der Substanz bestehen, so ist doch leider die Ausbeute an reinem Producte so schlecht, dass sie zur Fortsetzung der Arbeit in dem ursprünglich geplanten Umfange nicht einladet.

Laboratorium der allgemeinen Chemie an der k. k. technischen Hochschule in Brünn.

Über einige gemischte Äther des Hydrochinons.

Von **Franz Fiala.**

(Aus dem Laboratorium des Prof. Dr. J. Habermann an der k. k. techn. Hochschule in Brünn.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 8. Mai 1884.)

In einer Reihe von Publicationen[1] wurden in letzter Zeit eine Anzahl von Verbindungen des Hydrochinons beschrieben, die man mit Rücksicht darauf, dass sie an Stelle der zwei Hydroxylwasserstoffe des letzteren zweimal das gleiche Alkoholradikal enthalten, wohl nicht unzweckmässiger Weise als einfache Alkyläther des Hydrochinons bezeichnen kann.

Die Verbindungen des genannten Dioxybenzols mit zwei verschiedenen Alkoholradikalen wurden bisher nicht dargestellt, und es schien mir deshalb nicht ganz ohne Interesse, deren Gewinnung zu versuchen.

Heute bin ich in der Lage über drei derartige Verbindungen zu berichten, zu deren Darstellung ich mich des von Hlasiwetz und Habermann[2] für das Dimethylhydrochinon benützten Verfahrens bediente, und welches bekanntermassen darin besteht, dass man Hydrochinon, alkylschwefelsaures Kali und Ätzkali in dem Verhältnisse von 1 : 2 : 2 Molekülen innig mischt und das Gemisch in einem zugeschmolzenen Glasrohre während fünf bis sechs Stunden auf 160—170° C. erhitzt, den Inhalt der Röhre mit verdünnter Schwefelsäure übersättigt, mit Wasser stark verdünnt und die Lösung in einem Kochkolben mit vorgelegtem Kühler der Destillation unterwirft. Bekanntlich zeichnen sich alle

---

[1] Sitzb. d. W. Akad. Habermann, 76. Bd., Abth. II, p. 436. — Kariof, 80. Bd., Abth. II, p. 356. — Monatshefte für Chemie. Wien. Schubert, 3. Bd., p. 680. — Berichte der deutschen chem. Gesellschaft Habermann, 10. Bd., p. 870 u. 11. Bd., p. 1034. — Schubert, 15. Bd.

[2] Annalen der Chemie und Pharmacie. 177. Bd., p. 340.

der bisher untersuchten Dialkylhydrochinonäther dadurch aus, dass sie mit Wasserdämpfen flüchtig sind, und ich will schon jetzt bemerken, dass auch die von mir untersuchten neuen Verbindungen, wie ich vorausgesetzt hatte, das gleiche Verhalten zeigen. Dadurch wurde mir die Trennung von den gleichzeitig sich bildenden Monoalkylhydrochinonäthern, sowie auch die Reinigung der erhaltenen Substanzen überaus erleichtert.

Als Ausgangspunkt für die von mir dargestellten Körper nahm ich das Monomethylhydrochinon, mischte es in dem Verhältnisse von 1 : 1 : 1 Molekülen mit dem entsprechenden Alkylkaliumsulfat und Ätzkali, und ging im übrigen genau nach der obigen Methode vor.

Methyläthylhydrochinon.

Der mit den Wasserdämpfen übergegangene Äther verdichtete sich zum Theile im Kühlerrohre zu einer krystallinischen Masse und bildete zum anderen Theile mit dem wässerigen Destillate eine Emulsion mit einzelnen gröberen Fragmenten. Der Körper wurde dem Wasser mittelst Äther entzogen, die ätherische Lösung durch den Scheidetrichter abgesondert, der Äther zum grössten Theile abdestillirt und der Rest des Lösungsmittels durch Abdunsten im Vacuum beseitigt. Zum Zwecke der Reinigung wurde sodann das Übertreiben mit Wasserdampf etc. etc. ein zweitesmal wiederholt. Ich erhielt auf diese Weise circa 70% der theoretischen Ausbeute.

Nach der Reinigung bildete das Methyläthylhydrochinon eine farblose, fettglänzende krystallinische Masse von angenehmem, anhaftenden, in verdünntem Zustande an Fenchelöl erinnernden Geruch und brennendem Geschmacke. Den Schmelzpunkt der Substanz habe ich zu 39° C. (uncorrigirt) ermittelt.

Der Körper ist leicht löslich in Benzol, Äther, Chloroform, weniger leicht in kaltem absolutem Alkohol sowie Eisessig; leichter löst er sich in den letzteren Lösungsmitteln beim Erwärmen. Wasserzusatz scheidet die Substanz aus der alkoholischen sowie aus der Eisessiglösung vollständig ab.

Die Analyse lieferte folgende Resultate:

0·224 Grm. Substanz gaben 0·5845 Grm. Kohlensäure und 0·1385 Grm. Wasser.

	Gefunden	Berechnet für $C_6H_4\begin{matrix}O-CH_3\\O-C_2H_5\end{matrix}$
Kohlenstoff	71·16%	71·05%
Wasserstoff	7·53%	7·89%.

Methylpropylhydrochinon.

Beim Abdestilliren des in verdünnter Schwefelsäure aufgenommen und mit viel Wasser versetzten Röhreninhaltes gingen mit den Wasserdämpfen gelbe, ölige Tröpfchen über, die im Kühlrohre nicht erstarrten. Das Destillat war eine trübe Emulsion mit einigen grösseren darin suspendirten öligen Tropfen. Nach dem Ausschütteln mit Äther, Abdestilliren und Abdunsten desselben restirte eine gelbliche Flüssigkeit von öliger Consistenz, die erst nach längerem Stehen im Vacuum krystallinisch erstarrte. Um den Körper rein zu erhalten, wurde derselbe wiederholt mit Wasserdämpfen übergetrieben, dann aus Äther krystallisiren gelassen und schliesslich die letzten Reste von Äther und Wasser durch Abpressen zwischen Filtrirpapier entfernt. Das so erhaltene Methylpropylhydrochinon bildet farblose Krystallblätter von angenehmem Geruche, den man geradezu als Fenchelölgeruch bezeichnen kann; der Geschmack ist brennend. Der Schmelzpunkt dieser Substanz wurde zu 26° C. (uncorrigirt) ermittelt. Dieselbe löst sich leicht in Benzol, Äther, Chloroform, absolutem Alkohol und Eisessig; aus den beiden letztgenannten Lösungsmitteln fällt Wasser die Substanz vollständig aus.

Die Analyse ergab folgende Daten:

0·211 Grm. Substanz gaben 0·558 Grm. Kohlensäure und 0·1647 Grm. Wasser.

	Gefunden	Berechnet für $C_6H_4\begin{matrix}O-CH_3\\O-C_3H_7\end{matrix}$
Kohlenstoff	72·09%	72·29%
Wasserstoff	8·67%	8·43%.

Methylisobutylhydrochinon.

Der Äther, welcher mit den Wasserdämpfen überging, bildete gelbe ölige Tropfen, die in dem übrigen milchig getrübten Destillate zu Boden sanken. Nach dem Ausschütteln mit Äther, Abdestilliren und Abdunsten des Lösungsmittels blieb eine gelblich gefärbte, ölige Flüssigkeit zurück, die selbst nach mehrtägigem Stehen im Vacuum nicht erstarrte. Der Körper wurde zunächst in der früher angegebenen Weise durch wiederholtes Übertreiben mit Wasserdämpfen gereinigt, musste aber schliesslich, da er die letzten Reste von Äther und Wasser hartnäckig zurückhielt, in einem Retörtchen der fractionirten Destillation unterworfen werden. Es ging zuerst ein Gemische von Wasser und der Substanz über, zwischen 227° und 230° C. destillirte die Hauptmenge der Substanz, und als die Temperatur über 230° gestiegen, trat theilweise Zersetzung des noch zu destillirenden Restes der Flüssigkeit ein. Nach dieser Reinigung bildet das Methylisobutylhydrochinon eine farblose Flüssigkeit von anhaftendem, aromatischen Geruche und brennendem Geschmacke. Die Verbindung ist schwerer als Wasser, leicht löslich in Benzol, Äther, Chloroform, absolutem Alkohol und Eisessig. Durch Wasser wird die Substanz aus der alkoholischen und aus der Eisessiglösung abgeschieden.

Die Daten der Analyse sind folgende:

0·1565 Grm. Substanz gaben 0·4185 Grm. Kohlensäure und 0·1314 Grm. Wasser.

	Gefunden	Berechnet für $C_6H_4\begin{matrix}O-CH_3\\O-C_4H_9\end{matrix}$
Kohlenstoff	72·90%	73·33%
Wasserstoff	9·32%	8·88%.

Mit dem Studium der Derivate dieser Körper sowie mit der Darstellung anderer gemischter Äther des Hydrochinons bin ich jetzt beschäftigt.

Brünn im Mai 1884.

Über Isobutylnaphtalin.

(Vorläufige Mittheilung.)

Von Dr. **Rudolf Wegscheider.**

(Aus dem Universitätslaboratorium des Prof. v. Barth in Wien.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 23. Mai 1884.)

Die Frage, ob im Phenanthren jene zwei Kohlenstoffatome, welche bei der Überführung dieses Kohlenwasserstoffs in Diphenyl abgespalten werden, mit vier andern zusammen einen Benzolkern bilden, respective, ob im Phenanthren sich drei Gruppen von je sechs Kohlenstoffatomen nachweisen lassen, welche in derselben Beziehung zu einander stehen, wie die sechs Kohlenstoffatome des Benzols, ist bisher experimentell nicht entschieden worden. Einen Weg zur Lösung dieser Frage habe ich bereits vor längerer Zeit angedeutet;[1] gelänge es, Naphtalin in Phenanthren überzuführen, so wäre damit die bejahende Antwort gegeben. Seither haben Skraup und Vortmann[2] aus *m*- und *p*-Phenylendiamin zwei Körper dargestellt (Phenanthrolin und Pseudophenanthrolin), welche bei der Oxydation sich ganz analog dem Phenanthren verhalten, indem sie dabei in Dipyridyldicarbonsäuren übergehen, welche ihrerseits wieder durch Kohlensäureabspaltung in Dipyridyle überführbar sind. Aus der Entstehung der Phenanthroline folgt zweifellos, dass jene zwei Kohlenstoffatome, welche bei der Überführung in Dipyridyle abgespalten werden, Glieder eines Benzolkernes sind. Ferner haben Skraup und Cobenzl[3] aus den beiden Naphtylaminen die Naphtochinoline dargestellt, welche, ebenfalls in vollständiger Analogie mit der Bildung von Diphensäure und Diphenyl aus Phenanthren, in Phenylpyridindicarbon-

---

[1] Mon. f. Chemie, I., 917.

[2] Mon. f. Chemie, III., 570 ff, IV., 569 ff.

[3] Mon. f. Chemie, IV., 436 ff.

säuren und Phenylpyridine überführbar sind. Diese Analogien machen es wahrscheinlich, dass die oben bezüglich des Phenanthrens formulirte Frage bejahend zu beantworten und das Phenanthren sowohl als Derivat des Diphenyls, als auch des Naphtalins aufzufassen ist. Nichtsdestoweniger schien es mir bei dem Interesse, welches der Gegenstand für die Theorie der Kohlenwasserstoffe mit condensirten Benzolkernen hat, nicht überflüssig, die Erbringung eines directen Beweises für die Auffassung des Phenanthrens als Naphtalinderivat zu versuchen.

Am geeignetsten erscheinen hiezu die Isobutylnaphtaline, da deren Überführbarkeit in Phenanthren nach der durch Wreden und Znatovich[1] nachgewiesenen Bildung von Naphtalin aus Isobutylbenzol wahrscheinlich und mindestens eines der beiden Isomeren leicht zu erhalten ist. Ich habe daher vor einiger Zeit die Darstellung dieser Kohlenwasserstoffe begonnen. Nun hat soeben Herr Léon Roux[2] eine Mittheilung veröffentlicht, derzufolge er mit dem Studium der Einwirkung der Chloride, Bromide und Jodide der Alkoholradikale auf Naphtalin in Gegenwart von Aluminiumchlorid beschäftigt ist. Obwohl Herr Roux die Isobutylnaphtaline bisher nicht in den Kreis seiner Untersuchung einbezogen hat, will ich doch nicht unterlassen, mir durch die Beschreibung meiner bisher gemachten Beobachtungen das Recht des Weiterarbeitens zu sichern, umsomehr, da ich durch eine unaufschiebbare grössere Arbeit für einige Zeit verhindert bin, auf die Fortführung der erwähnten Versuche mein Augenmerk zu richten.

Die Anwendung der schönen Methode von Friedel und Crafts ermöglicht es, aus Naphtalin und Isobutylchlorid ohne Schwierigkeit ein Isobutylnaphtalin zu erhalten. Da diese beiden Körper behufs Erzielung einer guten Ausbeute möglichst innig gemischt sein müssen, das feste Naphtalin sich aber selbst in kochendem Isobutylchlorid schwer löst, so habe ich zuerst zwei Theile Naphtalin zum Schmelzen erhitzt und dann einen Theil Isobutylchlorid hinzugefügt. Man erhält so eine übersättigte

---

[1] Ber. Deutsch. Ch. Ges., IX., 1606.

[2] Sur la préparation d'une propyle et d'une amylnaphtaline, Bull. de la soc. chim. de Paris, tome XLI, Nro. 8 (20 avril 1884), p. 379.

Lösung, welche erst bei starkem Sinken der Temperatur das Naphtalin in Nadeln auskrystallisiren lässt. In diese Lösung wurde in kleinen Portionen Aluminiumchlorid eingetragen und dabei nur soweit erwärmt, als nöthig war, um das Auskrystallisiren zu verhindern. Es entwichen Ströme von Chlorwasserstoff, ausserdem trat in dem mit dem Rückflusskühler verbundenen und mit Brom und Wasser gefüllten Péligot'schen Apparat eine kleine Menge eines Öles auf. Als weiterer Zusatz von Chloraluminium bei der eingehaltenen Temperatur keine Gasentwicklung mehr bewirkte, wurde die Operation unterbrochen; dieser Punkt trat ein, als das Gewicht des eingetragenen Chloraluminiums etwa ein Zwölftel von dem des angewendeten Naphtalins betrug. Nun wurde der dunkel gefärbte Kolbeninhalt in eine tubulirte Retorte übergeführt und der Destillation mit gespannten Wasserdämpfen unterworfen. Hiebei ging zuerst unverändertes Naphtalin über, dann Isobutylnaphtalin als farbloses Öl, endlich in geringer Menge weisse Krystalle. Diese wurden aus starkem Weingeist umkrystallisirt und dadurch in zwei Substanzen zerlegt, von denen die eine feine Nadeln (Schmelzpunkt ungefähr 80°), die andere Blättchen oder wohlausgebildete Prismen (Schmelzpunkt 146—147°) bildete; die letztere entsteht nur in ganz geringer Menge. Vermuthlich ist die erstere identisch mit dem α-β-Dinaphtyl, die andere mit dem α-α-Dinaphtyl. Der nach dem Destilliren mit Wasserdampf in der Retorte bleibende Rückstand wurde unter vermindertem Druck destillirt und das Destillat aus Alkohol umkrystallisirt. So erhielt ich bei 188° schmelzende gelbe Blättchen oder Nadeln; sie lösen sich beim Erhitzen in concentrirter Schwefelsäure mit blaugrüner Farbe, die beim Stehen misfärbig wird; nach Zusatz von Salpetersäure geht sie in roth über. Es liegt also Isodinaphtyl vor. Dementsprechend wurde die Dampfdichte zu 9·02 gefunden (berechnet für $C_{20}H_{14}$ 8·78). Die Bildung von Isodinaphtyl hat Roux[1] auch bei der Darstellung des Propyl- und Amylnaphtalins beobachtet.

Das erhaltene, noch nicht absolut reine Isobutylnaphtalin ist ein farbloses, mit Wasserdampf nur schwer flüchtiges Öl, welches

[1] In der eingangs citirten Abhandlung.

bei gewöhnlichem Druck ungefähr bei 280° siedet und sich leicht in Äther löst. Seine Pikrinsäureverbindung bildet bei 96° schmelzende, in Alkohol leicht lösliche, gelbe, kugelförmige Aggregate von feinen Nadeln. Die Gegenwart einer isomeren Verbindung hat bisher nicht nachgewiesen werden können.

Auch wenn man Naphtalin mit Aluminiumchlorid am Wasserbade erwärmt, bis der Kolbeninhalt völlig geschmolzen ist, und dann portionenweise Isobutylchlorid einträgt, erhält man Isobutylnaphtalin, jedoch in schlechterer Ausbeute. Roux[1] hat bei einem analogen mit Amylchlorid, jedoch bei höherer Temperatur (120°) angestellten Versuch gar kein Amylnaphtalin, dagegen reichlich Isodinaphtyl und Pentan erhalten; er betont, dass die Bildung des Dinaphtyls aus Naphtalin mittelst Chloraluminium bei Gegenwart eines Alkylchlorids viel reichlicher eintritt, als ohne dieselbe. Auch ich habe mich davon überzeugt, indem ich Aluminiumchlorid auf Naphtalin allein einwirken liess; dabei entstanden nur sehr geringe Mengen von Dinaphtyl. Es liegt die Vermuthung nahe, dass die gesteigerte Bildung von Dinaphtyl bei Gegenwart des Chlorids eines Alkoholradikales darauf beruht, dass zuerst der entsprechende Kohlenwasserstoff (Butyl-, respective Amylnaphtalin) entsteht, dieser aber durch überschüssiges Chloraluminium wieder zersetzt wird, etwa nach der Gleichung

$$C_{10}H_7(C_4H_9) + C_{10}H_8 = C_{20}H_{14} + C_4H_{10}.$$

Dass Chloraluminium unter Umständen Seitenketten abspaltet, ist von Friedel und Crafts gezeigt worden; z. B. wird Hexamethylbenzol in Durol übergeführt.[2] Ist diese Auffassung des Vorganges zutreffend, so muss bei der Darstellung der Homologen des Naphtalins die Gegenwart eines grösseren Überschusses von Aluminiumchlorid vermieden werden. Thatsächlich erhält man, wie bereits erwähnt, schlechte Ausbeuten, wenn man das Alkylchlorid zu dem Gemisch von Naphtalin und Aluminiumchlorid setzt, letzteres also in der Reactionsmasse stets im Überschuss vorhanden ist, und zwar um so schlechtere, bei je höherer Temperatur man die Reaction einleitet. In demselben Sinne

[1] In der eingangs citirten Abhandlung.

[2] Ber. Deutsch. Ch. Ges., XV, 1451.

lässt sich folgende Beobachtung deuten. Als ich bei einer Darstellung des Isobutylnaphtalins den Zusatz von Aluminiumchlorid über den bei der Beschreibung der Methode angegebenen Zeitpunkt hinaus unter Steigerung der Temperatur fortsetzte, begann eine beträchtliche Menge eines brennbaren, durch Brom nicht absorbirten Gases zu entweichen, wahrscheinlich Butan. Die Ausbeute an Isobutylnaphtalin war bei dieser Operation nicht befriedigend.

Ausser der Friedel-Craft'schen Methode habe ich zur Darstellung des Isobutylnaphtalins auch jene Methode anzuwenden versucht, welche Heinrich Goldschmidt zur Darstellung von Homologen des Benzols benützt hat[1] (Einwirkung eines Alkohols auf Benzol in Gegenwart von Zinkchlorid), da der Isobutylalkohol ein vortheilhafteres Ausgangsmaterial ist als das Chlorid. Die Fractionen des Reactionsproductes zwischen Naphtalin, Isobutylalkohol und Chlorzink jedoch, welche ihrem Siedepunkt nach das Isobutylnaphthalin hätten enthalten müssen, gaben keine Pikrinsäureverbindung und bestanden daher wohl grösstentheils aus Condensationsproducten des Alkohols.

[1] Ber. Deutsch. Ch. Ges., XV., 1066, 1425.

Über einige hochmolekulare Acetoxime der Fettreihe.

Von **Eduard Spiegler.**

(Aus dem Laboratorium des Prof. V. Meyer in Zürich.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 23. Mai 1884.)

Gelegentlich des Studiums über die Einwirkung des Hydroxylamins auf das Euxanthon und Diphenylenketonoxyd entstand die Frage, ob und in welcher Weise das Molekulargewicht von Ketonen auf deren Reactionsfähigkeit dem Hydroxylamin gegenüber einen Einfluss ausübe.

Um diese Frage auch für die Fettreihe zu entscheiden, habe ich das Verhalten mehrerer Ketone gegen Hydroxylamin geprüft und gefunden, dass die Grösse der Kohlenwasserstoffkette auf die Reactionsfähigkeit des Ketonsauerstoffes keinerlei Einfluss hat, nur geht, wie sich erwarten lässt, bei den hochmolekularen Ketonen die Reaction etwas langsamer vor sich.

Ich habe das Methylnonylketon $CH_3—CO—C_9H_{19}$, das Myriston $C_{13}H_{27}—CO—C_{13}H_{27}$ und das Stearon $C_{17}H_{35}—CO—C_{17}H_{35}$ mit Hydroxylamin behandelt und so diese Verbindungen in die ihnen entsprechenden Isonitrokörper umgewandelt.

Von den letztgenannten beiden Ketonen erhielt ich durch die ausserordentliche Freundlichkeit des Herrn Prof. Krafft in Basel zwei schöne Präparate, wofür ich ihm zu aufrichtigem Danke verpflichtet bin.

Methylnonylacetoxim $C_{11}H_{23}NO$.

Das Methylnonylketon wurde nach der Methode von Hallwachs[1] aus Rautenöl[2] gewonnen.

---

[1] Liebigs Annalen, Bd. 113, S. 109.

[2] Das Rautenöl, das ich verarbeitete, enthielt viele fremde Zusätze. Es begann schon unterhalb 70° C. mit starkem Vorlauf überzudestilliren und mehr als 90% desselben gingen unter 205° C. über.

Das Keton, welches bei gewöhnlicher Temperatur ein Öl darstellt, wurde in Alkohol gelöst und die Lösung mit einer überschüssigen Menge salzsauren Hydroxylamins, aus welcher vorher durch eine entsprechende Menge Soda die Base in Freiheit gesetzt wurde, versetzt.

Nach mehrtägiger Einwirkung auf dem Wasserbade wurde der Alkohol verjagt, der Rückstand mit Wasser versetzt und wiederholt mit Äther ausgezogen.

Nach dem Abdunsten des Äthers hinterblieb auf dem Uhrglase ein gelbes Öl, welches indess nach mehrtägigem Stehen im Vacuum zu 1—2 Cm. langen feinen Nadeln erstarrte, die sich als stickstoffhaltig erwiesen. Dieselben wurden auf einer Thonplatte von noch anhaftendem Öle befreit, hierauf einmal aus Alkohol umkrystallisirt und auf diese Weise als schneeweisse Kryställchen von lebhaftem Glanze gewonnen, die sich unter dem Mikroskop als Prismen erwiesen. Sie schmelzen bei 42° C.

Der Erwartung gemäss ist diese Verbindung Methylnonylacetoxim und entsteht nach folgender Gleichung:

$$\left.\begin{matrix}CH_3\\C_9H_{19}\end{matrix}\right\rangle C|\underline{O+H_2}|NOH = H_2O + CH_3 - CNOH - C_9H_{19}$$

Die Analyse ergab:

0·225 Grm. Substanz lieferten 16·4 Cub. cm. feuchten Stickstoff = 0·0176964 Grm. Barometerstand 718 Mm. Temperatur 20° C.

Berechnet	Gefunden
7·56%	7·86%

In analoger Weise wurde mit dem Myriston verfahren.

Myristoxim $C_{27}H_{55}NO$.

Bei diesem und dem Stearon ging die Einwirkung verhältnissmässig langsamer vor sich, denn wegen der geringen Löslichkeit dieser Körper war auch für eine geringe Menge derselben sehr viel Alkohol erforderlich, das Reactionsgemenge also sehr verdünnt.

Nach mehrtägiger Einwirkung von freiem Hydroxylamin auf dem Wasserbade wurde durch Zusatz von Wasser das Myristoxim

gefällt und einmal aus kochendem Alkohol umkrystallisirt. So gewonnen, erhielt ich dasselbe als weissen Körper von amorpher Structur, der bei 51° C. schmilzt.

Vermöge seines hohen Molekulargewichtes löst sich das Myristoxim nur schwierig in Alkalien auf.

Die Stickstoffbestimmung ergab:

0·405 Grm. Substanz lieferten 13·6 Cub. cm. feuchten Stickstoff = 0·014738 Grm. Temperatur 20° C. Barometerstand 721.

Für $C_{13}H_{27}CNOH.C_{13}H_{27}$

Berechnet	Gefunden
3·42%	3·63%

Stearoxim $C_{35}H_{71}NO$.

Diese Verbindung wurde unter denselben Bedingungen erhalten, wie das Myrostixim. Es stellt einen amorphen Körper von Stearin ähnlichem Aussehen dar und schmilzt bei 62—63° C.

Die Stickstoffbestimmung ergab:

0·455 Grm. Substanz lieferten 10·2 Cub. cm. feuchten Stickstoff = 0·0109978 Grm. Barometerstand 714 Mm. Temperatur 19° C.

Für $C_{35}H_{71}NO$

Berechnet	Gefunden
2·68%	2·41%

In Bezug auf die physikalischen Eigenschaften der letztbesprochenen beiden Verbindungen sei noch darauf hingewiesen, dass sowohl im Myriston als im Stearon der Eintritt der Oximidgruppe den Schmelzpunkt dieser Verbindungen um je 25° C. herunterdrückt.

Über den Propylidendipropyläther.

Von **Berthold Schudel.**

(Aus dem k. k. Universitätslaboratorium des Prof. Lieben.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 13. Juni 1884.)

Das erste Acetal wurde von Döbereiner[1] entdeckt und als „schwerer Sauerstoffäther" beschrieben. Jedoch erst Stas[2] erhielt eine reine Verbindung und ermittelte ihre Zusammensetzung. Die Constitution des Körpers als Äthylidendiäthyläther stellen hauptsächlich die Untersuchungen von Wurtz und Frapolli[3], ferner diejenigen von Beilstein[4] und von Geuther[5] fest. Gegenwärtig ist eine Anzahl ähnlich constituirter Verbindungen bekannt, welche unter dem Gattungsnamen „Acetale" zusammengefasst werden.

Zu der folgenden Untersuchung, die ein neues Acetal kennen lehrt, gab die Beobachtung eines acetalartigen, bei 160°—170° siedenden Productes Veranlassung, welches bei der Verarbeitung mehrerer Kilogramm normalen Propylalkohols zu Propionaldehyd nebenher erhalten wurde, und das, gleich den Acetalen, der Behandlung mit kochender Kalilauge widerstand. Ich zweifle nicht, dass dieser Körper Propylidendipropyläther war. Seine Darstellung auf synthetischem Wege ist in Folgendem beschrieben.

Darstellung und Eigenschaften des Propylidendipropyläthers.

Zur Bereitung des Propylidendipropyläthers versuchte ich vorerst die Einwirkung von gasförmigem Phosphorwasserstoff auf ein Gemenge von Propionaldehyd und Propylalkohol. Nach dem-

[1] Gmelin 4. 611, 805.
[2] Ann. 64. 322.
[3] Ann. 108. 223.
[4] Ann. 112. 239.
[5] Ann. 126, 62.

selben Verfahren hatten schon Engel und Girard[1] Acetale erhalten.

Normaler Propylalkohol wurde nach der Vorschrift von Lieben und Zeisel[2] durch Oxydation mit Chromsäuregemisch in Propionaldehyd verwandelt. In ein Volumen dieses Aldehyd, gemengt mit zwei Volumen gut getrocknetem normalem Propylalkohol leitete ich gasförmigen Phosphorwasserstoff. Letzterer durch Eintragen von gelbem Phosphor in alkoholische Kalilösung dargestellt, strich zuerst durch ein mit Wasser gefülltes, von Eis umgebenes Gefäss in einen leeren, ebenfalls gut gekühlten Ballon und gelangte nach vollständigem Trocknen über Chlorcalcium in das Aldehydgemisch. Der mit Wasser gefüllte, gekühlte Kolben, wie die darauffolgende leere Vorlage dienten zur Reinigung des gasförmigen Phosphorwasserstoffes von flüssigem. Die ganze Operation dauerte ungefähr 30 Stunden, während welcher Zeit sich das Gemenge erwärmte und eine syrupdicke Consistenz annahm. Nachdem das Einleiten unterbrochen, erhitzte ich das Endproduct am Rückflusskühler auf dem Wasserbade, während ein langsamer Kohlensäurestrom den sich entwickelnden Phosphorwasserstoff in die Flamme eines Bunsen'schen Brenners abführte. Später wurde das Gemisch der fractionirten Destillation unterworfen.

Die niedrigen Fractionen enthielten Aldehyd und Alkohol. Zwischen 100—110° trat plötzlich eine Trübung der früher klaren Flüssigkeit auf und es schied sich allmälig ein gelber pulveriger Niederschlag aus, welcher möglicherweise aus festem Phosphorwasserstoff bestand. Ausserdem fand eine lebhafte Abspaltung von gasförmigem Phosphorwasserstoff statt. Diese Erscheinungen berechtigen wohl zu dem Schlusse, dass organische Phosphorverbindungen entstanden sind, welche sich jedoch leicht wieder zersetzen. Der eigentliche Zweck des ganzen Versuches, den Propylidendipropyläther zu erhalten, wurde auf diese Weise jedenfalls nur ganz nebensächlich erreicht, indem diejenigen Fractionen, welche jenen Körper hätten enthalten können, sehr minimal entstanden und daher gar nicht weiter untersucht werden konnten.

[1] Comptes rend. 90. I. 692 und 91. II. 628.

[2] Monatshefte IV. 44.

Eine gute Ausbeute an Propylidendipropyläther lieferte folgendes Verfahren. 150 Grm. Propionaldehyd wurden mit 300 Grm. normalem Propylalkohol und 75 Grm. Essigsäure unter Kühlung gemischt in Röhren eingeschmolzen und während ungefähr 20 Stunden im Luftbade auf 100° erhitzt. Den Röhreninhalt, welcher nach dieser Behandlung aus Propionaldehyd, Propylalkohol, essigsaurem Propyl, Essigsäure und Propylidendipropyläther besteht, fractionirte ich ab, bis das Thermometer 110° zeigte. Dadurch wird nicht bloss der unverändert gebliebene Propionaldehyd zurückgewonnen, sondern auch der überschüssige Propylalkohol und grossentheils das essigsaure Propyl vom Hauptproduct getrennt. Um den Destillationsrückstand vollständig zu reinigen kochte ich denselben während einiger Stunden am Rückflusskühler im Silberkolben mit Kalilauge, wusch ihn mit Wasser, trocknete ihn mit Chlorcalcium und unterwarf ihn der fractionirten Destillation.

Es ist zweckmässig, gleich anfangs vom Röhreninhalt den Propionaldehyd in oben erwähnter Weise sorgfältig abzudestilliren, weil, selbst wenn Spuren desselben im Destillationsrückstande bleiben, bei nachheriger Behandlung des Letzteren mit Kalilauge ein Condensationsproduct von Propionaldehyd entsteht. Dieses dürfte nach seiner Siedetemperatur (130—140°) und seinem Geruch beurtheilt, das von Lieben und Zeisel dargestellte Methylacroleïn sein; es haftet hartnäckig an allen über 100° siedenden Fractionen und ist selbst durch wiederholtes Ausschütteln mit Natriumbisulfit schwer zu entfernen.

Das mit Kalilauge gereinigte Product ging nach dem Trocknen grossentheils zwischen 163—164° über.

Was die Ausbeute anbelangt, so habe ich von 225 Grm. Propionaldehyd, welche in zwei Operationen verarbeitet wurden, 160 Grm. Propionaldehyd zurückgewonnen, daher factisch aus 65 Grm. Propionaldehyd erhalten:

Fract. 162—163°	2 Grm.	Propyliden-dipropyläther.
Fract. 163—164°	65 „	
Fract. 164—168°	3 „	

Das Ergebniss einer Siedepunktbestimmung von Fract. 163 bis 164° war:

Corrigirter Siedepunkt 165·6° (die Correction für den hervorragenden Faden betrug 2·6°) bei auf 0° reducirtem Barometerstande von 747 Mm.

Beim Analysiren des reinen Productes im offenen Rohr mit Kupferoxyd bot sich die Schwierigkeit, dass schwer verbrennliche Kohle sich ausschied, wodurch stets ein Verlust von einigen Procenten Kohlenstoff entstand. Erst die mittelst Bleichromat im Bajonnetrohr ausgeführten Elementaranalysen lieferten befriedigende Resultate, welche zur Formel $C_9H_{20}O_2$ des Propylidendipropyläthers führen:

I. 0·3118 Grm. Substanz gaben 0·7700 Grm. Kohlensäure und 0·3620 Grm. Wasser.

II. 0·2423 Grm. Substanz gaben 0·5988 Grm. Kohlensäure und 0·2808 Grm. Wasser.

Daraus berechnen sich auf 100 Theile:

	I	II	Berechnet für $C_9H_{20}O_2$
C	67·34	67·39	67·50
H	12·89	12·87	12·50

Die Dampfdichtebestimmung führte ich nach dem Hofmann'schen Verfahren, modificirt von Brühl, unter Anwendung von Anilindampf aus:

	I	II
Gewicht der Substanz	0·0568 Grm.	0·0217 Grm.
Volum des Dampfes	185·19 CC.	176·93 CC.
Druck	53·043 Mm.	22·262 Mm.
Temperatur	183·0°	183·0°

Gefundene Dampfdichte auf Luft bezogen:

I	II
5·664	5·55.

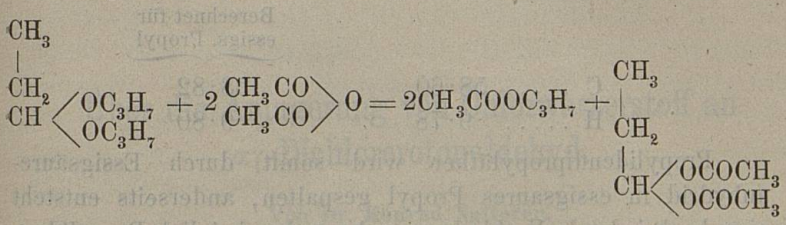
Gefundene Dampfdichte auf Wasserstoff bezogen:

I	II
81·78	80·14.

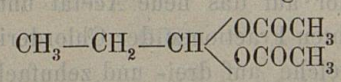
Für $C_9H_{20}O_2$ berechnete Dampfdichte auf Luft bezogen: 5·54.
Auf Wasserstoff bezogen: 80·00.

Specifisches Gewicht des Propylidendipropyläthers: 0·8495 bei 0° (Wasser von derselben Temperatur als 1 gesetzt.)

Um festzustellen, dass der neue Körper seiner Constitution nach wirklich ein Propylidendipropyläther ist, suchte ich denselben mit Essigsäureanhydrid zu zerlegen nach der Gleichung:



Zu dem Behufe wurden 5 Grm. des reinen trockenen Öles mit 9 Grm. Essigsäureanhydrid in ein Rohr eingeschlossen, während 24 Stunden im Luftbad auf 180° erhitzt. Der Inhalt färbte sich dabei dunkel. Nach dem Öffnen des Rohres schüttelte ich das Product wiederholt mit Wasser. Die Waschwässer ergaben nach dem Entsäuern mit kohlensaurem Kalk, beim Destilliren etwas Öl, welches deutlich ammoniakalisches Silbernitrat reducirte. Von der mit Soda und Wasser gereinigten Hauptmenge erhielt ich nach dem Trocknen mit Chlorcalcium die Fractionen: 100—103°; 103—107°. Von 107° stieg der Quecksilberfaden im Thermometer rasch auf 170° und es gingen noch zwei kleine Fractionen: 170—200°, 200—240° über. Als Rückstand blieb ein schmieriger Rest. Die beiden höheren Destillationsproducte, welche sehr wahrscheinlich die Verbindung



enthielten, konnten ihrer geringen Menge wegen nicht gereinigt werden. Desshalb verseifte ich sie mit Kalilauge und begnügte mich mit dem Nachweis von Essigsäure. Ein Silbersalz, durch Digeriren der flüchtigen organischen Säure mit Silberoxyd, auf dem Wasserbade dargestellt, gab folgendes Analysenresultat:

Verwendete Salzmenge.... = 0·0960 Grm.
Gefunden an Silber..... = 0·0619 „

Auf 100 Theile des Silbersalzes kommen 64·48 Ag.

Auf 100 Theile CH_3COOAg berechnet 64·66 Ag.

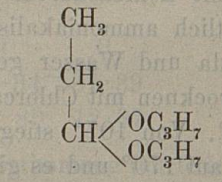
Über die Zusammensetzung der früher angeführten Fraction 100—103° gibt eine Elementaranalyse Aufschluss:

0·2270 Grm. gaben 0·4878 Grm. Kohlensäure und 0·1998 Grm. Wasser.

In 100 Theilen:

		Berechnet für essigs. Propyl
C	58·60	58·82
H	9·78	9·80

Propylidendipropyläther wird somit durch Essigsäureanhydrid in essigsaures Propyl gespalten, anderseits entsteht eine hochsiedende Verbindung, sehr wahrscheinlich Propylidendiacetat, welche durch Behandlung mit Kalilauge weiter in Essigsäure und Condensationsproducte des Propionaldehyd zerlegt wird. Diese Reactionen berechtigen für den Körper, der aus dem Zusammenwirken von normalem Propylalkohol, Propionaldehyd und Essigsäure hervorgeht, die Constitution anzunehmen:



Ich habe noch eine Reihe von Versuchen über die Einwirkung von Chlor auf das neue Acetal unternommen. Einige von den untersuchten Fractionen der Chlorderivate lieferten Analysenresultate, welche auf drei- und zehnfach gechlorte Körper schliessen lassen. Es ist mir jedoch nicht gelungen, reine Verbindungen zu isoliren. Ebenso wenig konnte durch Spaltung oder Reduction festgestellt werden, welcher Art jene Chlorproducte sind.

Schliesslich ist es mir eine angenehme Pflicht, meinem hochverehrten Lehrer, dem Herrn Prof. A. Lieben für die freundliche Unterstützung, welche er mir bei Ausführung vorliegender Arbeit zu Theil werden liess, meinen aufrichtigsten Dank auszusprechen.

Über die Anlagerung von Chlorwasserstoff an αγ-Dichlorcrotonaldehyd.

Von Dr. **Konrad Natterer.**

(Aus dem k. k. Universitätslaboratorium des Prof. A. Lieben.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 19. Juni 1884.)

In einer in den Monatsheften für 1883 (p. 539—553) abgedruckten Abhandlung habe ich gezeigt, dass Monochloraldehyd unter dem Einfluss einer Temperatur von circa 100° und einer Spur Schwefelsäure unter Wasserabspaltung in einen hochsiedenden Körper übergeht, für den die Constitutionsformel

$$\begin{array}{l} CH_2Cl \\ | \\ CH \\ || \\ CCl \\ | \\ CHO \end{array}$$

bewiesen wurde, wonach er als αγ-Dichlorcrotonaldehyd zu bezeichnen ist.

Was das Chlorwasserstoff-Additionsproduct dieses ungesättigten Aldehydes anbelangt, so wurde schon damals seine durch quantitative Versuche erkannte Bildungsweise besprochen, nach welcher dasselbe ein Isomeres des Butylchloral ist, an das es einerseits dem Geruch nach täuschend erinnert, von dem es sich aber anderseits schon dadurch unterscheidet, dass es nicht im Stande ist, sich mit Wasser zu einem Hydrat zu verbinden.

Auch die durch Oxydation mittelst rauchender Salpetersäure aus dem ClH-Additionsproduct erhältliche Trichlorbuttersäure $C_4H_5O_2Cl_3$ wurde schon beschrieben.

Wie damals angedeutet, kann sich Chlorwasserstoff in zweierlei Weise an $\alpha\gamma$-Dichlorcrotonaldehyd anlagern, wie sich dies aus folgenden, neben einander gestellten Formeln[1] ergibt:

I		II
CH_2Cl		CH_2Cl
$\dot{C}HCl$		$\dot{C}HH$
	oder	
$\dot{C}ClH$		$\dot{C}ClCl$
$\dot{C}HO$		$\dot{C}HO$

in welchen die Chlor- und Wasserstoffatome des eintretenden Chlorwasserstoff fett gedruckt sind.

Würde dem ClH-Additionsproduct die Formel I zukommen, so wäre es dem ersten Gliede der Reihe der vieratomigen Alkohole, dem in einigen Flechten- und Algenarten vorkommenden Erythrit sehr nahe verwandt, indem es als das Aldehyd des Trichlorhydrins desselben aufzufassen wäre. Eine eventuelle Überführung des ClH-Additionsproductes in Erythrit, wäre also entscheidend für die Stellung der Chloratome, und wäre von Wichtigkeit wegen der synthetischen Darstellung einer in gewissen Pflanzen sich bildenden Zuckerart. Wie sich sogleich ergeben wird, ist diese Umwandlung nicht gelungen.

Behandlung des ClH-Additionsproductes mit kochendem Wasser und Ba CO_3.

In einen Liter kochenden Wassers wurden in halbstündigen Zwischenräumen kleine Mengen von Ba CO_3 und vom ClH-Additionsproduct gebracht, und durch häufiges Umschütteln in gleichmässiger Vertheilung erhalten. Hierbei reagirte das ClH-Additions-

---

[1] Zum Vergleiche will ich die durch die Arbeiten von Lieben und Zeisel (Monatshefte f. 1883 p. 531) und von Friedrich (Ann. f. Chemie 219, 368) bewiesene Constitutionsformel des Butylchloral hersetzen:

CH_3
$\dot{C}HCl$
$\dot{C}ClCl$
$\dot{C}HO$

product unter schwacher Kohlensäureentwickelung und Umwandlung in lösliche Producte sehr regelmässig mit dem Wasser und Ba CO_3. Im Ganzen wurden circa 16 Grm. ClH-Additionsproduct eingetragen und wurde circa 30 Stunden gekocht. Dann wurde vom ungelösten Ba CO_3 abfiltrirt, das rothgefärbte nahezu geruchlose Filtrat zum Theil destillirt, wobei ins Destillat nur Wasser ging. Der Rückstand der Destillation wurde wiederholt mit dem gleichen Volumen Äther ausgeschüttelt. Der Äther hinterliess beim Abdestilliren circa 1 Grm. einer äusserst dicken, rothen, in Wasser und Äther gleich schwer löslichen, chlorhältigen Flüssigkeit, die kein Brom addirte und bei mehrstündigem Erhitzen mit Wasser und Ba CO_3 wieder Chlorbaryum gab, also wohl ein Zwischenproduct der Einwirkung von H_2O und Ba CO_3 auf das ClH-Additionsproduct war.

Nach dem Ausschütteln mit Äther wurde die wässerige Flüssigkeit durch vorsichtigen Zusatz einer Lösung von schwefelsaurem Silber fast ganz vom Baryumchlorid befreit, dann auf ein kleines Volumen abdestillirt, und der Destillationsrückstand im Vacuum über Schwefelsäure eindunsten gelassen, wo der anfangs sich zeigende Syrup nach und nach zn einer amorphen Masse eintrocknete, die zerrieben, ein braunes Pulver darstellte.

Dieses, etwas Chlorbaryum und ein Wenig eines organischen chlorhältigen Körpers enthaltende Pulver gab bei der Analyse Zahlen, die sich denen nähern, die einem Körper zukommen müssten, der aus dem Chlorwasserstoff-Additionsproduct nach der Formel II entstanden und nach der Constitutionsformel:

$$\begin{array}{l} CH_2 \cdot OH \\ | \\ CH_2 \\ | \\ CO \\ | \\ CHO \end{array}$$

zusammengesetzt ist; sehr gross dagegen ist die Differenz zwischen den gefundenen Zahlen und denen des Trioxybutyraldehyds, der nach der Formel I zu erwarten ist. Nach der Zusammensetzung war also dieser Körper ein Kohlenhydrat; auch sonst zeigte er manche Übereinstimmung mit natürlich vorkommenden Kohlenhydraten.

Die analysirte Substanz löste sich sehr leicht in Wasser. Die wässrige Lösung hatte einen dem Süssholzextract ähnlichen Geruch und schäumte sehr stark beim Umschütteln; sie gab mit Bleiessig eine voluminöse Fällung, löste bei gewöhnlicher Temperatur viel Kalk und lieferte dann beim Erhitzen einen reichlichen Niederschlag, der sich durch Kohlensäure in $CaCO_3$ und einen organischen Körper zerlegen liess, färbte sich beim Kochen mit Kalilauge prachtvoll roth, reducirte sehr stark Fehling'sche Lösung und kochende ammoniakalische Silberlösung; bei Zusatz von Fuchsin-Schwefligsäure trat keine Rothfärbung auf. Mit Hefe fand keine Gährung statt. Schon bei kurzem Verweilen an der Luft wurde das Pulver klebrig, zerfloss jedoch auch bei mehrtägigem Liegen nicht vollständig. In Äther, Chloroform und kaltem absolutem Alkohol war es unlöslich, löslich in verdünntem Alkohol. Beim Erhitzen am Platinblech schmolz das Pulver, es entwickelte sich Wasserdampf und Caramelgeruch trat auf; bei stärkerem Erhitzen fand Aufblähen und Verkohlen statt. Als etwas dieser Substanz in einem Röhrchen im Vacuum erhitzt wurde, entstand unter theilweiser Verkohlung (und Wasserbildung) ein braunes Destillat von Caramelgeruch; als dieses Destillat von Neuem im Vacuum erhitzt wurde, wiederholte sich der Vorgang u. s. w. bis Alles in eine kohlige Masse verwandelt war.

Eine grössere Menge dieses Körpers wurde mit Natriumamalgam reducirt. (Würde dem ClH-Additionsproduct die Formel I zukommen, so müsste hierbei Erythrit entstehen.) Die Operation musste in alkalischer Lösung durchgeführt werden, da die saure Lösung mit Natriumamalgam lebhaft Wasserstoff entwickelte. Die Reduction verlief durchaus nicht glatt. Beiläufig die Hälfte der angewandten Substanz wurde in Säure verwandelt (wohl durch die gleichzeitig oxydirend und reducirend wirkende Natronlauge.) Das neutrale Product bildete einen, im Wasser leicht löslichen Syrup, der Fehling'sche Lösung stark reducirte. Durch Fällen mit Bleiessig konnte der reducirende Körper entfernt werden. Der bleibende Syrup war auch noch ein Gemenge, was man daran erkannte, dass sich nur ein Theil in kaltem Alkohol löste und dass blos das in Alkohol Lösliche (im Vacuum) unzersetzt destillirte.

Schon bei der Behandlung des ClH-Additionsproductes mit heissem Wasser und Ba CO_3 wurde bemerkt, dass ein Theil des Chlors nur schwierig reagirt. Diesbezügliches sagt auch folgender Versuch aus: 1 Grm. ClH-Additionsproduct wurde mit 3 Grm. trockenem Bleiacetat (statt 2·7 Grm. für 3 Mol. $Pb(C_2H_3O_2)_2$ auf 2 Mol. $C_4H_5Cl_3O$) und circa 6 Grm. Eisessig im Rohr 5 Stunden auf 110° erhitzt; hiernach war der grösste Theil des Bleiacetates noch unverändert und hatten blos 0·25 Grm. Chlor reagirt, während im angewandten ClH-Additionsproduct 0·607 Grm. Chlor zugegen waren. Es hatte also in diesem Falle nur wenig mehr als der dritte Theil des gesammten Chlors reagirt.

Von Interesse war, zu erfahren, ob das Chlorwasserstoff-additionsproduct des $\alpha\gamma$-Dichlorcrotonaldehyds analog dem, ihm so nahe stehenden Butylchloral durch Alkalien und Alkalicarbonate unter Abspaltung der CO-Gruppe und von ClH in einen ungesättigten Chlorkohlenwasserstoff verwandelt wird.

Dies ist nicht der Fall. Wird nämlich das ClH-Additionsproduct mit Wasser geschüttelt und Kalilauge (oder Sodalösung) zugesetzt, so tritt weder eine Trübung der wässerigen Schicht ein, noch verändert sich der Geruch; hingegen wird bei längerem Schütteln viel Alkali neutralisirt, das ganze Öl geht in Lösung, der Geruch verschwindet vollständig und die Flüssigkeit nimmt eine gelbe, beim Erhitzen in Roth übergehende Färbung an.

Verhalten der Trichlorbuttersäure gegen Zinkstaub und Wasser und gegen weingeistiges Jodkalium.

Ich habe noch auf einem anderen, von dem bisher Gesagten ganz unabhängigen Wege die Frage nach der Art der Anlagerung des Chlorwasserstoffs an $\alpha\gamma$-Dichlorcrotonaldehyd entschieden, nämlich durch Untersuchung des chemischen Verhaltens der Säure des ClH-Additionsproductes, der schon vor einem Jahre von mir beschriebenen Trichlorbuttersäure. Derselben können nach der Bildungsweise ebenfalls zwei Formeln zukommen, nämlich

I		II
CH_2Cl		CH_2Cl
$CHCl$	oder	CH_2
$CHCl$		CCl_2
$CO.OH$		$CO.OH$.

Käme dieser Trichlorbuttersäure die Formel I zu, nach welcher die drei Chloratome an drei, aneinander gereihte Kohlenstoffatome gebunden sind, so müsste aus ihr sowohl beim Behandeln mit Zinkstaub und Wasser, als auch beim Erhitzen mit weingeistigem Jodkalium unter Abspaltung zweier benachbarter Chloratome eine einfach gechlorte, ungesättigte Säure (Monochlorcrotonsäure) entstehen. — Bei der Formel II ist gar keine Reaction mit den erwähnten Reagentien zu erwarten.

Circa 2 Grm. Trichlorbuttersäure wurden mit circa 10 Grm. Wasser und mit überschüssigem Zinkstaub geschüttelt, wobei unter gelinder Erwärmung die Säure (als Zinksalz) in Lösung ging; nach einer halben Stunde wurde die klare Flüssigkeit vom Zinkstaub abgegossen, mit Salzsäre versetzt und mit Äther ausgeschüttelt. Die so erhaltene ätherische Lösung wurde getheilt. Die eine Hälfte wurde mit Brom versetzt: schon nach Zusatz weniger Tröpfchen Brom trat Bromfärbung ein. Die andere Hälfte wurde in einer Glocke über Kalk (und Paraffin) eindunsten gelassen, wobei ein dickes Öl zurückblieb, das beim Stehen über Schwefelsäure vollständig in schönen Krystallen erstarrte. Diese Krystalle hatten den Geruch der Trichlorbuttersäure, schmolzen wie diese bei 71—74°. Ihre ätherische Lösung entfärbte kein Brom. — Da, wie oben bemerkt, der eine Theil der ätherischen Ausschüttelung ein wenig Brom addirt hatte, muss die geringe Menge der ungesättigten Säure sich beim Eindunsten der ätherischen Lösung verflüchtigt haben. Als der Kalk, über dem dieses Eindunsten stattgefunden, mit Schwefelsäure versetzt wurde, trat thatsächlich ein scharfer saurer Geruch auf. Man könnte meinen, dass das Auftreten dieser kleinen Menge ungesättigter Säure bedingt ist durch eine geringe Verunreinigung der Trichlorbuttersäure. Dem ist aber nicht so, da

die obigen Krystalle, welche die Behandlung mit Zinkstaub und Wasser schon durchgemacht hatten, bei abermaliger Behandlung damit wieder ein bischen einer ungesättigten Säure lieferten, und zwar ebensoviel wie das erstemal. Wahrscheinlich wirkt der Zinkstaub ein wenig ClH-entziehend.

Ebenso wie bei der Behandlung mit Zinkstaub und Wasser konnte auch beim Stehenlassen einer wässerigen oder alkoholischen Lösung der Trichlorbuttersäure mit Zinkspähnen und bei der Einwirkung von Zink und Salzsäure nur eine spurenweise Bildung von ungesättigter Säure beobachtet werden. Analoges ergab sich beim Erhitzen mit weingeistigem Jodkalium.

Circa 0·5 Grm. Trichlorbuttersäure wurden mit einer kalt gesättigten Lösung von Jodkalium in verdünntem Alkohol 5 Stunden auf 100° erhitzt, wonach eine schwache Jodfärbung eingetreten war und sich einige Krystalle vom Chlorkalium abgeschieden hatten. Die Menge des entstandenen Jods war so gering, dass einige Tropfen einer verdünnten schwefligen Säure genügten, um Entfärbung zu bewirken. Dann wurde mit Wasser verdünnt, mit etwas Salzsäure versetzt und mit Äther ausgeschüttelt. Die ätherische Ausschüttelung entfärbte kein Brom.

Diese Unfähigkeit mit Zinkstaub und Wasser und mit weingeistigem Jodkalium zu reagiren, beweist für die Trichlorbuttersäure, dass in ihr keine zwei Chloratome an benachbarte Kohlenstoffatome gebunden sind. Die Constitutionsformel dieser Trichlorbuttersäure ist demnach:

$$\begin{array}{l} CH_2Cl \\ | \\ CH_2 \\ | \\ CCl_2 \\ | \\ CO.OH. \end{array}$$

Nach der eben bewiesenen Formel enthält die Trichlorbuttersäure die CCl_2-Gruppe. Auf die zwei Chloratome dieser Gruppe könnte Hydroxylamin gerade so reagiren wie auf die

zwei ähnlich gestellten Chloratome des unsymmetrischen Dichloracetons, [1] nämlich nach dem Schema:

$$\dot{C}Cl_2 + H_2N.OH = 2ClH + \dot{C}:N.OH.$$

Ein Gramm Trichlorbuttersäure (1 Mol.) wurde mit einer wässerigen Lösung von Hydroxylamin (6 Mol., aus dem Chlorhydrat durch die äquivalente Menge Soda freigemacht) 24 Stunden bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Hernach wurde Salzsäure zugegeben und mit Äther ausgeschüttelt. Der Äther hinterliess beim Abdestilliren ein dickes Öl, das in einigen Stunden krystallinisch erstarrte; die Krystalle wogen 0·7 Grm., schmolzen bei 71—75°, enthielten keinen Stickstoff; — sie bestanden aus unveränderter Trichlorbuttersäure. — Nun wurde Trichlorbuttersäure mit einem Überschuss von salzsaurem Hydroxylamin in alkoholischer Lösung 7 Stunden auf 110° erhitzt. Auch hierbei entstand kein stickstoffhältiges Derivat; die Reaction beschränkte sich darauf, dass die Trichlorbuttersäure zum grössten Theil in Ester verwandelt wurde.

Über die Verschiedenheit im Verhalten der Chloratome der Trichlorbuttersäure.

Ich will gleich bemerken, dass sich durch die folgenden Versuche herausgestellt hat, dass in der Trichlorbuttersäure gerade so wie in ihrem Aldehyd, dem ClH-Additionsproduct des $\alpha\gamma$-Dichlorcrotonaldehyds, ein Chloratom sehr leicht reagirt, während die beiden anderen nur schwierig, und zwar gleichzeitig substituirt werden. Von massgebendem Einfluss auf die Reactionen der Trichlorbuttersäure ist auch, dass das leicht reagirende Chloratom sich zur Carboxylgruppe in der γ-Stellnng befindet, also eine Lactonbildung herbeiführen kann.

---

[1] Nach V. Meyer und Janny (Ber. XV. 1164) reagiren die genannten Substanzen in folgender Weise:

$$\begin{matrix} CH_3 \\ \dot{C}O \\ \dot{C}HCl_2 \end{matrix} + 2H_2N.OH = H_2O + 2ClH + \begin{matrix} CH_2 \\ \dot{C}:N.OH \\ \dot{C}H:N.OH. \end{matrix}$$

Zunächst soll das Verhalten der Trichlorbuttersäure beim Neutralisiren beschrieben werden.

0·8388 Grm. Trichlorbuttersäure (2 Mol.) wurden in Wasser gelöst und mit einer Lösung von 0·2321 Grm. $Na_2 CO_3$ (1 Mol.) versetzt. Es entwickelte sich hierbei Kohlensäure und nach Zusatz der ganzen Menge $Na_2 CO_2$ war die Flüssigkeit nur mehr kohlensauer. Beim Stehen nahm die Flüssigkeit wieder eine stark saure Reaction an und es trat ein scharfer Geruch auf. Nach fünf Tagen wurde auf ein kleines Volumen eindestillirt. — Das Destillat enthielt ein Wenig Trichlorbuttersäure und etwas einer mit Wasserdampf schwer flüchtigen, geruchlosen Säure. Der Rückstand enthielt Chlornatrium und war geruchlos. Er wurde mit viel Schwefelsäure versetzt und erwärmt, wobei kein Geruch auftrat. Als ein kleiner Theil davon mit Kalilauge alkalisch gemacht wurde, färbte sich die Flüssigkeit intensiv roth; bei Zusatz von wenig Kupferlösung trat dann keine Fällung ein. Die Hauptmenge (der sauren Lösung) wurde mit Äther ausgeschüttelt; der Äther hinterliess beim Abdestilliren 0·3 Grm. eines schwach riechenden Öles. Von diesem Öl löste sich in Sodalösung nur der geringste Theil (unter Aufbrausen und Gelbfärbung der Sodalösung), das meiste blieb am Boden des Röhrchens ungelöst. Dieses in Sodalösung Unlösliche addirte kein Brom und löste sich in heissem Barytwasser; als die so erhaltene Lösung nach Entfernung des überschüssigen Baryts der freiwilligen Verdunstung überlassen wurde, blieb ein gummiartiges Baryumsalz, das über Schwefelsäure amorph eintrocknete. Das in Sodalösung unlösliche schwere Öl war also wohl ein gechlortes Lacton.

Bei einem anderen Versuch wurde jede Erwärmung vermieden. 3·084 Grm. Trichlorbuttersäure wurden wieder mit der äquivalenten Menge Soda (0·854 Grm.) neutralisirt, die Lösung nach zwei Tagen mit viel Schwefelsäure versetzt, wobei durch Ölabscheidung starke Trübung eintrat, und mit Äther ausgeschüttelt. — Nach dem Ausschütteln mit Äther war die wässerige Lösung frei von organischen Substanzen; ein Zehntel davon mit $Ag NO_3$ gefällt, gab 0·1085 Grm. Ag Cl (enthaltend 0·0268 Grm. Cl). Die angewandten 3·084 Grm. Trichlorbuttersäure gaben demnach beim blossen Stehen der wässrigen Lösung ihres Natriumsalzes 0·268 Grm. Chlor ab; während einem Atom

Chlor der Trichlorbuttersäure fast genau das Doppelte (nämlich 0·572 Grm. Cl) entspricht. Die Reaction bleibt also auf halbem Wege stehen, was wohl darin seinen Grund hat, dass das Natriumsalz der Trichlorbuttersäure nicht glattweg in NaCl und ein Lacton zerfällt, wie sich dies ja schon aus dem Auftreten der stark sauren Reaction ergibt.

Die ätherische Lösung hinterliess beim Abdestilliren des Äthers 3·7 Grm. einer gelb gefärbten, noch Äther enthaltenden, schwach sauer riechenden Flüssigkeit. Diese Flüssigkeit wurde mit circa 60 Grm. Wasser geschüttelt, wobei circa ein Fünftel (am Boden der Flasche) ungelöst blieb; die Lösung reagirte stark sauer. Nun wurde unter häufigem Umschütteln eine Lösung von 0·854 Grm. Soda (ebensoviel wie das erstemal) zufliessen gelassen: nach Zusatz der Hälfte davon reagirte die Flüssigkeit nur mehr schwach sauer, doch erst als die ganze Sodalösung zugegeben war, wobei das ganze Öl in Lösung ging, reagirte die Flüssigkeit neutral. Mit Äther ausgeschüttelt, wobei schwach alkalische Reaction der wässrigen Lösung eintrat. Der farblose Ätherauszug gab beim Abdestilliren des Äthers blos 0·3 Grm. eines chlorhältigen, fast geruchlosen Öles, das sich in Sodalösung und kaltem Barytwasser nicht löste (Lacton). Die mit Äther ausgeschüttelte Flüssigkeit wurde bei zwölfstündigem Stehen wieder schwach sauer. Es wurde abermals eine Lösung von 0·844 Grm. Soda zugegeben und 24 Stunden stehen gelassen. In den ersten Stunden entwickelte sich ziemlich viel CO_2 und die Flüssigkeit nahm eine rothe Farbe an. Dann wurde die stark alkalische Lösung mit viel Schwefelsäure versetzt, wobei die Rothfärbung verschwand, und mit Äther ausgeschüttelt.

Die wässrige Lösung enthielt 0·3345 Grm. Cl (mit $AgNO_3$ fällbar) und fast nichts Organisches. Der ätherische Auszug gab 2 Grm. eines gelben, fast geruchlosen, in Wasser sehr schwer löslichen Öles. Wurde dieses Öl mit concentrirter Sodalösung geschüttelt, so fand nur ganz schwaches Aufbrausen statt, beinahe alles blieb ungelöst; erst bei mehrtägigem Stehen fand Lösung statt; sofortige Lösung (unter CO_2-Entwicklung) trat ein, wenn man die Sodalösung mit Wasser stark verdünnte. Beim Schütteln mit Barytwasser wurde viel Baryt neutralisirt, das Öl löste sich vollständig, die alkalische Lösung war roth und gab nach dem

Ansäuern (mit HNO_3) mit Ag NO_3 reichlich Ag Cl. Beim Destilliren des Öles fand unter Wasser- und Salzsäurebildung Zersetzung statt. — Nach diesem Versuch gibt die Trichlorbuttersäure beim Stehen mit Sodalösung nur wenig mehr als den dritten Theil des Chlors ab; von den dabei auftretenden Producten zeigte jedoch blos das, was durch Ausschüttelung einer alkalischen Lösung gewonnen war, deutlich die Lactonnatur, während das aus saurer, nicht aufgekochter Lösung ausgezogene Öl nach dem Verhalten gegen concentrirte Sodalösung zum Theil aus Lacton bestand, sich aber doch (vielleicht durch Vermittlung der eigentlichen Säure) vollständig in kaltem Barytwasser und (unter CO_2-Entwickelung) in verdünnter Sodalösung löste.

Beim Eindunsten einer wässrigen Lösung des Calciumsalzes der Trichlorbuttersäure bildet sich Ca Cl_2.

Bei dem oben beschriebenen Hydroxylaminversuch konnte der grösste Theil der angewandten Trichlorbuttersäure unverändert zurückgewonnen werden; das Fehlende dürfte eine weitgehende Veränderung erlitten haben, nach welcher es einer wässerigen Lösung durch Äther nicht entzogen werden konnte.

Nach mehrtägigem Stehenlassen einer Lösung des Zinksalzes (bei Gegenwart von Zinkstaub) und nachträglichem Versetzen mit $H_2 SO_4$ konnte Lactonbildung nachgewiesen werden.

1·055 Grm. Trichlorbuttersäure (2 Mol.) wurden in Wasser gelöst und 0·760 Grm. Silbercarbonat (1 Mol.) dazu gebracht; unter CO_2-Entwicklung löste sich circa die Hälfte des $Ag_2 CO_3$; schon nach wenigen Minuten trübte sich die Flüssigkeit durch Abscheidung von AgCl und die Menge des AgCl nahm immer mehr zu. Nach zweitägigem Stehen (unter häufigem Umschütteln) war noch immer beiläufig die Hälfte des angewandten $Ag_2 CO_3$ unverändert; nun wurde $^1/_2$ Stunde in kochendem Wasser erwärmt, wodurch ein einheitlich aussehender Niederschlag entstand, dann filtrirt. Der Niederschlag gab an heisse Salpetersäure nur Spuren von Silber ab, war also fast nur Ag Cl. Das Filtrat enthielt ziemlich viel Chlorwasserstoff; da die angewandte Menge $Ag_2 CO_3$ hinreichte, um den dritten Theil des Chlors der Trichlorbuttersäure zu binden, beweist dieser Überschuss an entstandenem ClH, dass die Reaction (beim Erhitzen auf 100°) weiter gegangen ist, als beabsichtigt war. Das Filtrat wurde mit Äther ausge-

schüttelt; der ätherische Auszug gab 0·5 Grm. eines schwach riechenden Öles, das kein Brom addirte; dasselbe wurde mit Wasser und Ca CO_3 geschüttelt, dann (wegen Emulsion) Äther zugegeben und die wässrige Lösung wiederholt mit Äther ausgezogen. [Nach dem erschöpfenden Ausziehen mit Äther wurde die wässrige Lösung mit ClH stark angesäuert und mit Äther auszogen; der Äther gab einige Öltropfen, die sich in Sodalösung nur theilweise, in heissem Barytwasser vollständig lösten.]

Das aus der ätherischen Lösung erhaltene Öl (circa 0·2 Grm.) destillirte (in Kügelchen aus einem Metallbad) bei circa 210 bis 230°. im Rückstand etwas kohlige Substanz; das Destillat war wasserhell, enthielt nur äusserst wenig freien ClH, hatte sonst einen schwachen Geruch, addirte kein Brom, löste sich erst bei längerem Stehen in Sodalösung, war löslich in heissem Barytwasser, erstarrte zum Theil (in nadelförmigen, gekreuzten Krystallen); 0·1253 Grm. dieser Substanz lieferten (nach dem Glühen mit Kalk) 0·156 Grm. Ag Cl, entsprechend 30·8% Cl. Ein Dichlorbutyrolacton, das hier zu erwarten war, enthält aber 45·8% Cl. Vielleicht war die analysirte Substanz ein Gemenge des eben genannten Lactons mit einem (durch Cl_2-O-Substitution entstandenen) chlorfreien Lacton.

Wird eine ganz kleine Menge Trichlorbuttersäure in einem, einerseits zugeschmolzenen Glasrohr vorsichtig erhitzt, so schmilzt und destillirt sie vollkommen unzersetzt. — Als jedoch circa 5 Grm. im Kölbchen destillirt werden sollten, entwich ClH, kaum die Hälfte destillirte (bei circa 200—220°), das Meiste blieb im Rückstand als pechartige Masse. Das Destillat erstarrte über Schwefelsäure nicht vollständig, löste sich zum grössten Theil in Sodalösung; das in Sodalösung Unlösliche war vielleicht ein Lacton.

Durch langes Kochen mit Wasser wurde endlich eine vollständige Abspaltung des Chlors der Trichlorbuttersäure erreicht.

Eine Lösung von 10 Grm. Trichlorbuttersäure in einem Liter Wasser wurde am Rückflusskühler gekocht. Hierbei ging im Anfang reichlich Öl (Trichlorbuttersäure) in den Kühler, das nach und nach verschwand. Zugleich mit dem flüchtigen Öl war auch jedweder Geruch verschwunden. Kohlensäure entwickelte sich

nicht. Nachdem im Ganzen 4 Tage gekocht worden war, wurde die schwachgelb gefärbte Flüssigkeit zur Hälfte abdestillirt, wobei ins Destillat nur Wasser ging. Der Destillationsrückstand wurde zur Entfernung der Salzsäure mit Kupferoxydul geschüttelt, die Lösung abgehohen, durch Schwefelwasserstoff von Kupfer befreit und auf dem Wasserbad unter öfterem Erneuern des Wassers eingedampft, wobei eine dickliche braungelbe Flüssigkeit zurückblieb.

In diesem, eigenthümlich sauer schmeckenden, syrupösen Abdampfungsrückstand traten bei längerem Stehen über Schwefelsäure nur wenige (kreuzförmig angeordnete) Krystalle auf, der grösste Theil trocknete amorph ein. Die glasartige Masse war chlorfrei; beim Stehen an der Luft zerfloss sie wieder. Ihre wässerige Lösung besass stark saure Reaction; sie reducirte Fehling'sche Lösung und kochende ammoniakalische Silberlösung.

Beiläufig 1 Grm. dieser Substanz wurde in einigen Cubikcentimetern Wasser gelöst und die Lösung mit Barytwasser genau neutralisirt. Hierbei fiel ein flockiger Niederschlag heraus (anfangs braun, später rein weiss). Dieser Niederschlag wurde aufs Filter gebracht, das Filtrat auf dem Wasserbade bis auf wenige Cubikcentimeter eingedampft: beim Erkalten fiel dann wieder ein voluminöser Niederschlag heraus, von dem abfiltrirt wurde und der mit dem zuerst Gefällten vereinigt wurde. Niederschlag und Filtrat wurden gesondert untersucht. — Der Niederschlag wurde bei 100° getrocknet, wonach er ein graues Pulver darstellte. Dieses Pulver war in kaltem Wasser sehr schwer löslich, in heissem Wasser löste es sich ziemlich leicht. Beim Durchleiten von Kohlendioxid durch die wässerige Lösung und nachherigem Aufkochen enstand kein $BaCO_3$, es lag also kein basisches Salz vor. 0·1854 Grm. dieses schwerlöslichen Baryumsalzes, im Platinschiffchen verbrannt, gaben 0·184 Grm. CO_2 (hiervon 0·007 Grm. aus der Asche durch Lösen in verdünnter Salzsäure und Kochen ausgetrieben und im Kaliapparat gewogen), 0·0477 Grm. H_2O und (aus der Asche) 0·0513 Grm. $BaSO_4$. Hiernach enthielt dieses Baryumsalz 16·23% Ba, 27·07% C, 2·86% H, woraus sich das Atomverhältniss $\frac{Ba}{2} : 9·5\ C : 12\ H$

ergibt. — Das Filtrat des eben besprochenen Niederschlages trocknete beim Stehen an der Luft zu einer gelben amorphen Masse ein. Dieselbe löste sich leicht in Wasser; ihre Lösung gab mit CO_2 kein $BaCO_3$. 0·3021 Grm. dieses leichtlöslichen Baryumsalzes (bei 100° getrocknet), lieferten beim Fällen der wässerigen Lösung mit Schwefelsäure 0·1202 Grm. $BaSO_4$ entsprechend 23·4% Ba.

Das Auftreten mehrerer Salze mit grösserem Kohlenstoffgehalt beim Neutralisiren mit Barytwasser erinnert sehr an das analoge Verhalten der Brenztraubensäure. Darnach, sowie nach den reducirenden Eigenschaften der obigen syrupösen Säure [1] glaube ich, dass beim langen Kochen der wässerigen Lösung der Trichlorbuttersäure wirklich der von vornherein zu erwartende Körper

$$\begin{array}{l} CH_2.OH \\ \cdot \\ CH_2 \\ \cdot \\ CO \\ \cdot \\ CO.OH \end{array}$$

entstanden ist.

Das Hauptresultat der beschriebenen Versuche ist der Beweis, dass sich Chlorwasserstoff an $\alpha\gamma$-Dichlorcrotonaldehyd in folgender Weise anlagert:

$$\begin{array}{l} CH_2Cl \\ \cdot \\ CH \\ \cdot\cdot \\ CCl \\ \cdot \\ CHO \end{array} + ClH = \begin{array}{l} CH_2Cl \\ \cdot \\ CH_2 \\ \cdot \\ CCl_2 \\ \cdot \\ CHO \end{array}$$

Dieser Beweis wurde am ClH-Additionsproduct selber in der Weise durchgeführt, dass gezeigt wurde, wie bei der Einwirkung von kochendem Wasser (und $BaCO_3$) ein syrupöser, amorph eintrocknender Körper entsteht, der sich durch Reduction nicht in

---

[1] Auch die Brenztraubensäure geht beim Stehen in der Kälte, rascher beim Erhitzen mit Wasser in einen nicht flüchtigen Syrup über.

Erythrit überführen lässt (was die andere mögliche Formel des ClH-Additionsproductes ausschliesst) und der höchst wahrscheinlich nach der Formel

$$\begin{array}{l} CH_2.OH \\ | \\ CH_2 \\ | \\ CO \\ | \\ CHO \end{array}$$

zusammengesetzt ist. Dieser Körper zeigt in Eigenschaften und Reactionen grosse Ähnlichkeit mit natürlich vorkommenden Kohlenhydraten.

Aus dem Umstande, dass die aus dem ClH-Additionsproduct erhältliche Trichlorbuttersäure weder beim Behandeln mit Zinkstaub und Wasser, noch beim Erhitzen mit weingeistigem Jodkalium (durch Abspaltung zweier Chloratome) in eine ungesättigte Säure verwandelt werden konnte, ergibt sich in Übereinstimmung mit dem ersten Versuch für diese Trichlorbuttersäure die Formel:

$$\begin{array}{l} CH_2Cl \\ | \\ CH_2 \\ | \\ CCl_2 \\ | \\ CO.OH. \end{array}$$

Durch mehrere Versuche wurde festgestellt, dass in dieser Trichlorbuttersäure das in der γ-Stellung befindliche Chloratom sehr leicht durch Hydroxyl ersetzt wird, wobei nur theilweise Lactonbildung eintritt.

Bei längerem Erhitzen mit Wasser verwandelt sich die Trichlorbuttersäure in eine chlorfreie syrupöse Säure, die einigermassen an Brenztraubensäure erinnert.

Untersuchungen über die Hemialbumose oder das Propepton.

Von Dr. Robert **Herth.**

(Aus dem Laboratorium des Prof. R. Maly in Graz.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 19. Juni 1884.)

Bekanntlich ist das Verhalten einer aus Eiweiss gewonnenen, vom Neutralisationspräcipitat getrennten Verdauungslosung ein sehr verschiedenes, je nachdem die Einwirkung der Pepsinsäure kurze oder längere Zeit stattfand, in der Weise, dass gewisse, für Albuminlösungen charakteristische Reactionen mit fortgesetzter Dauer der Digestion immer geringere Ausschläge geben.

In solchen Lösungen, durch kurze Verdauungszeit erhalten, entstehen, im Gegensatz zu reinen Peptonlösungen, starke Niederschläge durch Kochsalz und Essigsäure, durch Salpetersäure und durch verschiedene Metallsalze, die aber, abweichend vom Verhalten gewöhnlicher Eiweisslösungen, die Eigenthümlichkeit zeigen, sich beim Erwärmen zu lösen, beim Abkühlen wieder aufzutreten.

Ich hatte in einer diesen Gegenstand berührenden Arbeit[1] Gründe angeführt für die Überzeugung, dass diese Reactionen, welche dem Pepton zugeschrieben wurden, ihr Eintreten der wechselnden Beimengung nicht peptonisirten Eiweisses verdankten und dieser Ansicht hat sich später auch Henninger[2] angeschlossen.

R. Herth. Über die chemische Natur des Peptons und sein Verhältniss zum Eiweiss. LXXVI. Bd. Sitzb. d. k. Akad. d. Wissensch. 1877.

[2] De la nature et du rôle physiol. des peptones. Compt. rend. 86. Paris 1878.

Schmid-Mühlheim[1] aber hat zuerst mit Bestimmtheit ausgesprochen, dass es sich hier um einen Eiweisskörper sui generis handle, dessen Bildung dem Pepton vorhergehe und diesem den passenden Namen Propepton beigelegt.

Von Salkowski[2] wurde sodann auf die Identität dieses Eiweisskörpers mit der von Kühne entdeckten „Hemialbumose“[3] hingewiesen, welche letztgenannter Forscher durch Einwirkung verdünnter Säuren auf Eiweiss dargestellt, aber auch bereits als Product der Pepsinverdauung erkannt hatte.

Die bisher von den meisten angewandte Methode der Darstellung bestand in der schon von Place[4] und von Huizinga[5] angegebenen Fällung durch Essigsäure und Kochsalz und hat, nach den Angaben von Pekelharing, Huizinga bereits das eigentliche Pepton von der also ausgefällten Substanz getrennt und letztere α-Pepton genannt.

Pekelharing[6] selbst hat dann nachgewiesen, dass die angeführten eigenthümlichen Reactionen, wie sie auch Adamkiewicz[7] an seinem als „Pepton“ bezeichneten Eiweissgemenge bemerkt hatte, eben durch diesen aus der rohen Verdauungslösung durch Kochsalz und Essigsäure fällbaren, von ihm ebenfalls irrthümlich „Pepton“ genannten Körper bedingt seien.

In einer neueren Arbeit hat Kühne zusammen mit Chittenden diesen Körper einer ausführlicheren Untersuchung unterzogen, dabei die Identität der durch Pepsinverdauung erhaltenen Hemialbumose mit dem im Harn eines Osteomalacischen von ihm aufgefundenen Eiweisskörper nachgewiesen.

Als besonders charakteristisch wird von diesen Autoren zunächst das schon früher von Kühne angegebene, so höchst

---

1 Arch. f. Anatom. u. Physiol. Physiol. Abth., 1879. S. 40.

2 Virchow's Arch. Bd. 81. 1880.

3 Verhandlungen d. naturwissensch. Vereines zu Heidelberg. I. Bd. 4. Heft. 1876.

4 Onderzoekingen gedaan in het physiol. Laborat. der Leiden'sche Hoogschol 1870.

5 Maandblatt voor Naturwetenschapen 3 Jaarg. 1873. p. 29.

6 Pflüger's Archiv Bd. XXII. 1880.

7 Virchow's Archiv Bd. LXXII S. 431 u. Bd. LXXV S. 144. 1877.

eigenthümliche Verhalten zur Salpetersäure angeführt; sodann die Gerinnbarkeit in gewissen Lösungsgemischen bei weit unter 100° C. liegenden Temperaturen und die merkwürdige Löslichkeit der Gerinsel bei steigender Temperatur bis zur Siedhitze; ferner die Löslichkeit fast aller mit Reagentien (auch einer Anzahl Metallsalze) erzeugten Fällungen bei 100° C.

Zugleich wird auf die eigenthümliche Schwierigkeit hingewiesen, welche die Beantwortung der einfachen Frage macht, ob die Hemialbumose im Wasser löslich sei oder nicht.

Kühne ist geneigt, eine lösliche und eine unlösliche Modification zu unterscheiden.[1]

Pekelharing hat aus dem Verhalten seines „Peptons", wie schon Adamkiewicz aus demjenigen seines Eiweissgemisches, geschlossen, dass das „Pepton" sowohl in kaltem als in heissem Wasser schwer löslich sei, am besten dagegen sich in lauem Wasser auflöse.

Salkowski und Andere erhielten leicht lösliche Producte, die aber doch gelegentlich ohne ersichtliche Ursache, in Betreff der Klarheit ihrer Lösungen zu wünschen übrig liesen, — und so wird man bei eigenen Versuchen unter Benützung des meist gebräuchlichen Verfahrens in der That meistens auch die Sache finden, man wird ausserdem fast stets Schwierigkeiten haben, eine oder die andere Erscheinung an Lösungen verschiedener Darstellung ein zweites oder drittesmal genau so wie vielleicht beim ersten Versuch hervorzurufen, mit Ausnahme der so gut wie unfehlbaren Kühne'schen Reaction mit Salpetersäure.

Berücksichtigt man noch die Differenzen in den Resultaten der Elementaranalysen, die Kühne und später Andere mittheilten, und die im Kohlenstoffgehalt der Fibrin-Hemialbumose 1·4 pCt., im Stickstoffgehalt ebensoviel betragen, so muss man sich wirklich die Frage vorlegen, ob man in Bezug auf diese Substanz sich nicht vielleicht in demselben Irrthum befinde, der so lange für die Lehre vom Pepton verhängnissvoll war; ob nicht auch hier ein Gemenge verschiedener Körper vorliege.

---

[1] Über die nächsten Spaltungsproducte der Eiweisskörper. Zeitschrift für Biologie v. Kühne u. Voit XIX. Bd. 2. Heft. 1883.

Gibt doch ein neuerer Autor, Danilewski[1] dieser Möglichkeit einen bestimmten Ausdruck, indem er sagt: „Il est hors de doute, que nous avons dans la propepton (Hemialbumose) un mélange de plusieurs corps syntoprotalbiques."

Die vorliegenden Untersuchungen erstrecken sich daher auf folgende Fragen:

1. Ist die bisher als Hemialbumose, resp. Propepton bezeichnete Substanz ein chemisches Individuum?
2. Ist dieselbe oder sind ihre eventuellen Bestandtheile als Spaltungsproducte des Albumins zu betrachten; welches ist das Verhältniss zu den eigentlichen Eiweisskörpern, speciell zu der Muttersubstanz und welches zum Pepton?
3. Worauf beruhen die thatsächlich vorhandenen wesentlichen Differenzen von den bisher bekannten Eiweisskörpern?

Bei dem eingeschlagenen Wege bin ich vor allem von der Voraussetzung ausgegangen, dass die Garantie für die Reinheit der einzelnen auf ihr chemisches Verhalten geprüften, schliesslich zur Elementaranalyse verwendeten Körper, durchaus nicht auf einzelnen Farben- und Fällungsreaktionen, und zumal nicht auf der Anwendung irgend einer in ihren Einzelheiten nicht vollständig klar übersehbaren Darstellungsmethode beruhen dürfe, sondern habe gesucht, die verschiedenen Einflüsse, welche bei ihrem Zusammenwirken die Erscheinungsformen wesentlich zu ändern im Stande sind, möglichst isolirt zu prüfen und so ein Gesammtbild zu gewinnen, das ein Urtheil über die fraglichen Punkte gestatten könnte.

Es wurde zu diesem Zwecke zunächst der durch Essigsäure und Kochsalz aus einer vom Neutralisationspräcipitat getrennten Verdauungslösung erhaltene Niederschlag auf verschiedene Weise in eine Anzahl Fractionen zerlegt und diese auf etwaige Differenzen geprüft.

Die ziemlich bedeutenden Verschiedenheiten der Drehungsconstante, welche bekanntlich die einzelnen Eiweissmodificationen in ihren Lösungen zeigen, liesen hoffen, dass zu diesem Zwecke die Untersuchung der Einwirkung auf das polarisirte Licht von

---

[1] Archiv des sciences physiques et naturelles XIII Per. Tome VII. Genève, 1882.

Nutzen sein könnte, ohne dass jedoch diesem einzelnen Hilfsmittel mehr Gewicht beigelegt worden wäre, als dem Verhalten zu den verschiedenen chemischen Agentien.

Von solchen wurden für besonders massgebend erkannt und daher einer eingehenden Prüfung unterzogen:

a) das Verhalten zu Wasser verschiedener Temperaturgrade,

b) das zu Alkalien und Säuren,

c) zu neutralen Salzen der Alkalien und Metalle.

Schliesslich wurde an Präparaten, für welche nach der Art ihrer Darstellung und ihres chemischen Verhaltens die Bezeichnung der Reinheit in Anspruch genommen werden konnte, die percentische Zusammensetzung ermittelt.

Fractionirte Untersuchung der Essigsäure-Kochsalz-Fällung.

Das Ausgangsmaterial war das auch den meisten bisherigen Untersuchungen zu Grunde liegende Fibrin. Die Verdauungslösungen wurden theils durch eigene Bereitung, theils durch Auflösen von Peptonum siccum des Handels[1] gewonnen, dann mit Essigsäure und Kochsalz bis zur möglichsten Ausbeute versetzt und nach Wiederauflösung des von der Flüssigkeit getrennten Niederschlags diese Procedur der Fällung mehrmals wiederholt. Die letzterhaltene Lösung wurde heiss filtrirt, eingeengt und auf mehrere Dialysatoren vertheilt.

Bei täglich drei- bis viermaligem Wasserwechsel war nach 4×24 Stunden im Aussenwasser keine Chlorreaction mehr zu erhalten; die klare Lösung wurde hienach zum dünnen, auch beim Abkühlen klar bleibenden Syrup eingeengt, zweimal durch starken Alkohol gefällt und im luftverdünnten Raum über Schwefelsäure getrocknet.

Das gelbliche Pulver enthielt nach mehrmonatlichem Verweilen im Trockenraum noch 6 bis 8 Pct. Wasser, und gab, bei 105° C. auf constantes Gewicht gebracht, im Mittel 0·18 Pct. Gesammtasche, darunter 0·12 Pct. in Wasser löslicher Bestandtheile.

---

[1] Ein grosser Theil von vorzüglich geeigneter Beschaffenheit war von Herrn Dr. Witte in Rostock dem hiesigen Laboratorium freundlichst überlassen worden.

2·045 Grm. hinterliessen	0·0023 Grm.	in Wasser löslicher und	
	0·0040 „	Gesammtasche (= 0·19 Pct.)	
1·7283 „ gaben	0·0023 „	löslicher und	
	0·0030 „	Gesammtasche (= 0·17 Pct.)	

Diese, sowie alle weiteren Aschenbestimmungen geschahen mit wenigstens 1 Grm. Substanz, durch sehr langsames Verkohlen und Extraction der Kohle, nebst deren Asche mit Wasser.

Es war nun beabsichtigt, die wiedergelöste Substanz fractionirt mit Alkohol zu fällen, doch zeigte sich das Hinderniss, dass schon eine geringe Menge davon die concentrirte Lösung in eine Gallerte verwandelte. Desshalb wurde die trockene Masse fractionirt mit Alkohol ausgezogen; zuerst mit 70percentigem (Fract. I), danach mit 60-percentigem und zuletzt mit solchem von 30Pct.; der ungelöste Rückstand ist als Fraction IV bezeichnet. Eine Erschöpfung des jeweiligen Rückstandes durch Alkohol fand nicht statt.

Diese Fractionen wurden, nach Abdunsten des Alkohols, über Schwefelsäure getrocknet und sollten nun auf etwaige Unterschiede in ihrem Verhalten untersucht werden.

Die Lösungen sämmtlicher Fractionen reagirten sauer, jedoch in ungleichem Grad; ihr Säuregrad wurde durch Titriren bestimmt und hiezu eine Lauge mit 0·01088 NaOH in 1 CC., als Indicator Lakmus und zwar in Form des Papiers benützt.

Die Lösungen waren 3percentige und wurden, um die während des Zusatzes der Lauge eintretende, sehr störende Trübung zu beseitigen, mit etwas Kochsalzlösung versetzt.

Zur polarimetrischen Bestimmung diente ein Wild'scher Apparat, der die Ablesung in zwei Quadranten gestattete; die Rohrlänge war 200 Mm., die Zimmertemperatur 17 bis 18° C., die Beleuchtung geschah durch eine Gasflamme.

Auch hiezu wurden 3percentige Lösungen verwendet.

Fraction I (Auszug mit 70percentigem Alkohol).

Leicht und vollständig im Wasser löslich; durch Eisen-, Kupfer-, Blei- und Silbersalze nicht im mindesten getrübt.

Durch wenige Tropfen concentrirter Kochsalzlösung entsteht ein beträchtlicher Niederschlag in der Eprouvette.

Die sechs Ablesungen am Wild'schen Apparat ergaben im Mittel 3·85° Linksdrehung.

10 CC. der 3percentigen Lösung erforderten an Lauge im Mittel von zwei Bestimmungen 0·95 CC., entsprechend 0·0155 Grm. Essigsäure = 5·16 Pct. des Trockenrückstandes.

Fraction II. (Auszug mit 60percentigem Alkohol).

Abgelesen wurden im Mittel 3·86°.

10 CC. erforderten 0·93 CC. Lauge, entsprechend 0·0152 Essigsäure = 5 Pct. des Rückstandes.

Im Übrigen verhält sich diese Fraction genau wie die erste.

Fraction III. (Auszug mit 30percentigem Alkohol).

Mittelzahl der Ablesungen 3·98°.

20 CC. verlangten im Mittel 1·68 CC. Lauge, entsprechend 0·0274 Essigsäure = 4,5 Pct.

Ein weiterer Unterschied gegenüber den ersten Fractionen (in Bezug auf das Verhalten zu den angeführten Salzen und Bezug auf Löslichkeit) besteht nicht.

Fraction IV.

Dieser nach dem Extrahiren mit Alkohol zurückgebliebene Rest unterscheidet sich von den anderen Fractionen durch die nur theilweise Löslichkeit in Wasser; je öfter der Rest mit Wasser behandelt wird, um so weniger wird von demselben auch beim Erwärmen in Lösung gebracht, ohne dass eine Grenze zu bestimmen wäre, wann vom Wasser nichts mehr aufgenommen wird.

Die aufeinander folgenden Wasserauszüge reagiren immer weniger sauer, die Fällung durch Chlornatrium wird immer schwächer, die durch Metallsalze umgekehrt zunehmend stärker, doch so, dass beim Erwärmen wieder Aufhellung der trüben Flüssigkeit eintritt.

Der erste Wasserauszug, durch wiederholtes Filtriren geklärt und zu einer 3percentigen Lösung verdünnt, zeigte im Mittel von sechs Ablesungen eine Linksdrehung von 4·1°. 20 CC. verlangten im Mittel von drei Titrirungen 1·14 CC. Lauge, entsprechend 0·0186 Grm. Essigsäure = 3·1 Pct. des Rückstandes. Eine Zusammenstellung mag den Überblick erleichtern. Der Säuregrad, auf Essigsäure bezogen, ist in Percenten der Trockensubstanz und darunter der absolute Säuregehalt der Flüssigkeit (in 100 CC.) angegeben.

	I	II	III	IV
Säuregrad in Pct.	5·16	5	4·56	3·1
Säure in 100 CC.	0·155	0·152	0·137	0·093
Ablenkung	3·85°	3·86°	3·98°	4·1°
Specifische Rotation ...	67·6	67·8	69·4	70

Diese Übersicht und die Beachtung des Verhaltens der vierten Fraction zeigt, dass die Löslichkeit im Wasser und die Fällbarkeit durch Chlornatrium in geradem, die Fällbarkeit durch Metallsalze und das Drehungsvermögen in umgekehrtem Verhältniss zum Säuregrad stehen.

Die sämmtlichen Differenzen zwischen den drei ersten Fractionen und der vierten, nach dem Extrahiren mit Alkohol zurückgebliebenen, verschwinden sofort, wenn der Säuregehalt der letzteren durch Zusatz von etwas Essigsäure ergänzt wird.

Es wurde also die noch übrig gebliebene Hauptmasse der letzten Fraction, welche feucht auf Lakmus gebracht, dieses schwach röthete, mit sehr verdünnter Essigsäure auf dem Wasserbad erwärmt, und unter Zusatz kleiner Mengen Säure nach und nach in Lösung gebracht.

Da auf diese Weise der Säuregehalt der Lösung etwas hoch ausgefallen war, so wurde, um denselben mehr mit dem der früheren Fractionen in Einklang zu bringen, die Lösung für 2×24 Stunden in den Dialysator gebracht, und, nach Bestimmung des Rückstandes, ein Theil zu einer 3percentigen Lösung verdünnt.

Die Bestimmungen ergeben für diese Lösung folgende Werthe

Säure in Pct.	Säure in 100 CC.	Ablenkung.	Specif. Rotation.
5·4	0·162	3·87°	68·18

Der Werth für die specifische Rotation ist das Gesammtmittel aus zwei Reihen von Ablesungen mit je sechs Einzelbestimmungen, deren Mittel je 3·85° und 3·89° war. Hiernach

sind also auch die Unterschiede im Drehungsvermögen als vom Säuregrad abhängig anzusehen, so dass die Anwesenheit der Säure nicht blos einfach durch Verminderung des Gehaltes an activer Substanz sich geltend macht, sondern die Rotationsfähigkeit dieser selbst zu vermindern im Stande ist, ein Umstand, der schon für eine innigere Beziehung zwischen Säure und Eiweisskörper, wie sie im Folgenden näher begründet werden soll, zu sprechen vermag.

Die an den vier Fractionen gemachten Beobachtungen ergaben also die vollständige Abhängigkeit der Unterschiede ihres Verhaltens vom Säuregehalt, und damit die Uebereinstimmung derselben gegenüber den in Anwendung gebrachten Prüfungsmethoden.

Zu dem gleichen Resultate gelangt man in mehr directer Weise, wenn die Fractionirung statt in der angegebenen Weise, durch fractionirte Fällung mit Essigsäure und Kochsalz vorgenommen wird.

Hat man die kleinen Differenzen im Säuregehalt der dialysirten Lösungen ausgeglichen, so zeigen diese unter sich und mit den ersten beiden Fractionen obiger Tabelle eine solche Übereinstimmung, dass weder mit den genannten chemischen Agentien, noch durch den Polarisationsapparat, irgend welche wesentlichen Differenzen erkennbar sind.

Ich habe es absichtlich vermieden, einen absoluten Werth für die specifische Rotation aufzustellen, nicht sowohl wegen der fehlenden Vervollkommnungen an dem gegenwärtig disponiblen Apparat, als besonders, weil an solchen Lösungen die Vorbedingungen hiezu allzuviel zu wünschen übrig lassen und eine Anzahl an sich geringfügiger Ungenauigkeiten sich ohne Zweifel allzusehr summiren, um einer derartigen Berechnung grossen Werth zu verleihen.

Es ist bisher ohne Weiteres die Annahme gemacht worden, dass die sauere Reaction der Lösungen durch die Gegenwart von Essigsäure bedingt sei, was nach der Darstellungsart und dem Einfluss der Säure auf Fraction IV auch erlaubt schien.

Erwägt man aber gerade die Art der Darstellung, die viertägige Dialyse, welche den Aschegehalt auf kaum 2 pro mille herabbrachte und trotzdem, im Widerspruch mit dem allgemeinen

Verhalten von Säuren und Salzen bei der Dialyse, einen relativ hohen Säuregehalt bestehen liess, so kann man sich nicht der Annahme entziehen, dass entweder die Essigsäure-Kochsalz-Fällung eine Essigsäureverbindung ist, oder dass dem gefällten Eiweisskörper an sich sauere Reaction zukomme.

Diese letztere Möglichkeit muss schon deshalb ins Auge gefasst werden, weil bekanntlich zahlreiche Angaben vorliegen, nach welchen verschiedenen Eiweisskörpern, sei es in Lösung oder im coagulirten Zustand, sauere Reaction zugeschrieben wird.

Ich erinnere nur aus neuerer Zeit an die Acid- und Alkalialbuminate von Mörner[1], von denen zumal die letzteren stark sauer reagirten; an die verschiedenen Eiweissgruppen Danilewski's, deren Trennung zum Theil auf der verschiedenen Reaction und der verschiedenen Löslichkeit in Alkohol beruht und gerade an das hier beobachtete Verhalten der vier Fractionen auffallend erinnert.

Die Frage kann durch einen einfachen Versuch entschieden und dadurch nachgewiesen werden, dass der Hemialbumose eine bedeutende Neigung zukommt, mit den verschiedensten Säuren eigenthümliche Verbindungen einzugehen, so dass es auffallend erscheint, wie diese Verhältnisse sich bisher so vollständig der Beachtung haben entziehen können. Und doch liefert gerade diese energische Neigung der Hemialbumose den Schlüssel zur Lösung der meisten Widersprüche in den bisherigen Angaben über das Verhalten und die Natur dieses Eiweisskörpers. Der Versuch wird, um diese Beziehungen überhaupt zur Anschauung zu bringen, am kürzesten in folgender Weise angestellt.

Eine etwas concentrirtere, saure Lösung von Hemialbumose, durch wiederholtes Ausfällen gereinigt, wird möglichst genau neutralisirt, mit einer gemessenen Menge einer Säure von bekanntem Gehalt und darauf mit so viel Kochsalz versetzt, dass ein reichlicher Niederschlag entsteht.

Dieser wird auf einem Filter gesammelt und mit gesättigter Kochsalzlösung gewaschen, bis diese neutral abfliesst, worauf,

---

1) A. H. Mörner: Studier öfver Alkalialbuminat och Syntonin. Upsala Läkareförenings Förhandlingar 12.475. Nach Jahresbericht der Thierchemie Bd. 7. pag. 6.

um das anhaftende Salz von Filter und Niederschlag zu entfernen, mit etwas 10percentiger Salzlösung nachgewaschen wird.

Wird nun der Säuregehalt des Filtrats bestimmt, so findet man in diesem nur einen Theil der zugesetzten Säure, je nach der Menge der in der Lösung vorhanden gewesenen Hemialbumose und je nach dem zugesetzten Säureüberschuss.

Der fehlende Rest der Säure aber wird Lösung genau in der des Niederschlages aufgefunden.

Die Ausschläge sind stets sehr bedeutend, wie spätere quantitative Versuche dieser Art zeigen werden; ja es kann, wenn man auf vollständige Ausfällung verzichtet, der Versuch in der Weise angeordnet werden, dass das Filtrat kaum sauer reagirt, während ein Theilchen des Präcipitats, mit Wasser abgespült und dann gelöst, Lakmus so grell röthet, wie ein Tropfen der reinen Säure. Der Niederschlag hat also in diesem Fall die zugesetzte Säure nahezu vollständig aufgenommen.

Dieser Versuch, mit verschiedenen Säuren angestellt, fällt stets in gleicher Weise aus; er beweist, dass es sich hier um Verbindungen der Hemialbumose mit Säuren handelt.

Säure-Hemialbumosen.

Bei der Darstellung ist es gerathen, einige Kautelen einzuhalten, theils um die Beziehungen der Säure zur Hemialbumose besser hervortreten zu lassen, theils um keine unnöthigen Mengen von Chlornatrium in den Niederschlag zu bekommen und so die Dialyse über einen allzugrossen, fäulnissgefährlichen Zeitraum verlängern zu müssen.

Da die Ausfällung der Hemialbumose auf dem Zustandekommen einer in starker Kochsalzlösung unlöslichen Säureverbindung beruht, so scheint es zweckmässig, beide Bestandtheile hienach zu reguliren.

Ist daher der Gehalt einer Lösung an Hemialbumose ungefähr bekannt, so ist zur Erzielung der grösstmöglichen Ausbeute eine Säuremenge von etwa 8—10 Pct. der als Trockenrückstand bestimmten Hemialbumose zweckdienlich. Diese Menge genügt einerseits vollständig zur Ausfällung und bedingt anderseits keinen Verlust, der übrigens bei Anwendung von Salz-

säure weniger zu fürchten ist als bei grösserem Überschuss von Essigsäure.

An Kochsalz ist unter diesen Umständen keine Sättigung der Flüssigkeit nothwendig, sondern ein Gehalt von 21 Grm. auf 100 CC. ausreichend.

Die Hauptmasse der Säure-Hemialbumose scheidet sich hiedurch in der bekannten Form des compacten Klumpens aus, ein kleiner Theil bleibt mehr flockig. Nach dem Absetzen wird durch ein Filter decantirt und mit gesättigter, später mit 10percentiger Kochsalzlösung gewaschen. Dieser Niederschlag zieht sich im Laufe der nächsten Stunden immer mehr zusammen und presst die eingeschlossene Salzlösung so vollständig aus, dass er sich jetzt ohne Weiters meist klar im Wasser auflöst; aus dieser Lösung wird, eventuell mehrmals, die Säureverbindung wieder durch Chlornatrium abgeschieden, jedoch ohne weiteren Säurezusatz. Man kann die Ausfällung aus solchen Lösungen durch Kochsalz allein beliebig oft bewirken, ohne wesentliche Einbusse am Säuregehalt der ausgeschiedenen Säureverbindung.

Bei dieser Gelegenheit verdient eine Eigenthümlichkeit der Hemialbumose Erwähnung, welche sich wiederholt unter ganz verschiedenen Umständen geltend macht. Es findet nämlich ein wesentlicher Unterschied statt, ob eine bereits ausgeschiedene Säure-Hemialbumose mit einer 10percentigen Kochsalzlösung behandelt wird, oder ob eine klare, wässerige Lösung derselben auf einen solchen Salzgehalt gebracht wird. Während im ersten Fall, selbst nach 24stündigem Digeriren der ausgeschiedenen Säureverbindung mit 10percentiger Salzlösung die letztere vollkommen ihre neutrale Reaction behält, ist die Ausfällung aus einer Lösung der Säure-Hemialbumose durch Zusatz von Chlornatrium bis zu jenem Gehalt eine sehr unvollständige; der Salzgehalt muss vielmehr, um unter diesen Umständen die Ausscheidung möglichst vollkommen zu gestalten, auf etwa 21 Grm. in 100 CC. gebracht werden.

Eine quantitative Ausfällung findet aber selbst bei Sättigung mit Kochsalz und irgend welchem Säuregehalt nicht statt, mindestens einige Tausendtheile bleiben stets in Lösung, ein Umstand, der bei der Trennung der Hemialbumose vom Pepton wohl ins Gewicht fällt.

Ein gewisser Überschuss an Säure, zumal an Salzsäure, ist hiebei ohne Nachtheil; derselbe müsste schon ein sehr viel grösserer sein, als er hier in Anwendung kommt, sei es dass man eine berechnete Menge (etwa 10 Pct. vom Gewicht der Hemialbumose) hinzufügt, oder einfach so viel, als in der auf genannten Salzgehalt gebrachten Flüssigkeit noch Fällung bewirkt und schliesslich gerade deutlich sauere Reaction erhält.

Um bei Anwesenheit von 10 Pct. Chlornatrium die lösende Wirkung eines grösseren Säureüberschusses zur Erscheinung zu bringen, muss die Flüssigkeit längere Zeit erwärmt werden; dann erst geht ein beträchtlicher Theil der Hemialbumose trotz NaCl in Lösung und zwar mit der bekannten braunvioletten Farbe des Acidalbumins.

Mit Herabsinken des Salzgehaltes unter 10 Pct. wird die Ausfällung fortschreitend unvollständiger, aber auch gegenüber diesen salzarmen Lösungen macht sich noch deutlich das verschiedene Verhalten der in Lösung befindlichen und der ausgeschiedenen Hemialbumose geltend.

Gegenüber dem Kochsalz- und Säuregehalt einer Lösung kommt derjenige an Hemialbumose nur wenig in Betracht, höchstens insofern, als in sehr verdünnten Lösungen bisweilen die Ausscheidung in Form einer milchigen Trübung erfolgt, die sich schwer absetzt und leicht durchs Filter geht.

Die fast klare Lösung der auf solche Weise ausgeschiedenen Säureverbindung verliert ihren geringen Salzgehalt schon nach 2 bis 3×24 Stunden so gut wie vollständig durch die Dialyse und behält einen bestimmten Säuregehalt, auch wenn die Dialyse über jenen Zeitpunkt hinaus noch mehrmals 24 Stunden fortgesetzt wird; die Lösung in der Zelle bleibt klar und stark sauer. Durch noch länger fortgesetzte Dialyse kommt endlich eine Trübung des Zelleninhaltes zu Stande, doch kommt es eher zur Fäulniss, als sich auf diese Weise ein nennenswerther Niederschlag bildet und dann zeigt selbst dieser, ebenso wie die trübe, darüber stehende Flüssigkeit noch sauere Reaction.

Fällt man eine solche, durch protrahirte Dialyse trübe gewordene Flüssigkeit mit Alkohol, so erhält man hiedurch ein Präparat, das sich ganz übereinstimmend mit der oben angeführten vierten Alkoholfraction verhält. Es sind dies eben Säure-

hemialbumosen mit ungenügendem Säuregehalt. Solche trübe Lösungen lassen sich nicht durch Filtriren klären; ebensowenig durch Erwärmen und durch Einengen, oder durch Zusatz von Chlornatrium.

Die hier für die Dialyse angegebenen Zeiträume sind natürlich keine unveränderlichen zur Erreichung eines bestimmten Zustandes der Lösung, da sie durch verschiedene Umstände, wie die Häufigkeit des Wasserwechsels, Höhe der Schichte, Beschaffenheit der Membran etc. einigermassen beeinflusst werden. Die von mir bei diesen Versuchen eingehaltene Höhe der Flüssigkeitssäule in den Ringdialysatoren betrug etwa 0·5 bis 1 Cm.

Zum Schluss der Darstellung wird der klare Inhalt der Zelle zum dünnen Sprung eingeengt und mit Alkohol von etwa 96 Pct. gefällt. Dabei geht ein geringer Theil in den Alkohol über, nach Massgabe der entstandenen Verdünnung, während die Säurehemialbumose in Alkohol von jener Stärke unlöslich ist, und daher nach kurzem Waschen des Niederschlages mit solchem, nichts mehr an denselben abgibt.

Da jede Säurehemialbumose gewisse Eigenthümlichkeiten besitzt und der Betrachtung ihre Vortheile bietet, so seien die einzelnen Darstellungen hier angeführt.

a) Essigsäure-Hemialbumose.

Diese eignet sich besonders, um das eigenthümliche Verhalten bei der Dialyse hervortreten zu lassen.

Präparat 1 war mehrmals aus seiner Lösung ausgefällt und 3×24 Stunden der Dialyse unterworfen, bis in dem seit 6 Stunden nicht gewechselten Aussenwasser die Chlorreaction ausblieb, danach eingeengt und mit Alkohol gefällt worden.

Das bei 105° C. getrocknete Pulver enthielt an Asche 0·42 Pct.

1·305 Grm. gaben in Wasser lössliche Asche 0·003 (= 0·23 Pct.)
1·305 „ „ Gesammtasche 0·005 (= 0·42 Pct.)

Dasselbe enthielt an Essigsäure 5·46 Pct.

10 CC. einer klaren Lösung des exsiccatortrockenen Pulvers gaben bei 105° C. einen Rückstand von 0·433 Grm.

10 CC. derselben Lösung erforderten an Lauge im Mittel von 3 Bestimmungen 1·45 CC. entsprechend 0·02366 Essigsäure (= 5·46 Pct.)

Präparat 2 verlor das Chlornatrium nach 3×24 Stunden durch die Dialyse; letztere wurde hierauf noch $1^1/_2 \times 24$ Stunden unterhalten und danach wie bisher verfahren.

Die Asche betrug 0·23 Pct. fast ganz in Wasser unlöslich; der Säuregehalt 4·86 Pct. an Essigsäure.

Präparat 3 genau ebenso gewonnen, nur wurde die dialysirte Lösung blos etwas eingeengt und direct untersucht.

Aschengehalt des Trockenrückstandes: 0·2 Pct., fast ohne in Wasser lösliche Bestandtheile.

Gehalt an Essigsäure: 5·1 Pct.

Die beiden letzten Präparate stammten von der fractionirten Essigsäure-Kochsalzfällung.

Nimmt man hiezu die beiden oben angeführten ersten Alkoholfractionen mit dem Essigsäuregehalt von 5·16 und 5·1 Pct., so bilden diese Präparate eine Reihe sehr nahe übereinstimmender Glieder.

Trotzdem zeigt schon die dritte Alkoholfraction, dass auch ein beträchtlich geringerer Säuregehalt die Eigenschaften einer Lösung nicht wesentlich verändert; umgekehrt werden sie es auch nicht durch Erhöhung des Säuregehaltes und es wird diese grössere Säuremenge auch bis zu einer gewissen Grenze beim Trocknen festgehalten.

Alle die angeführten Präparate wurden bei 105° C auf constantes Gewicht gebracht, bei mehreren als dann die Temperatur durch einige Stunden auf 110° und selbst auf 115° C. gehalten; auch jetzt lösten sich stets die Rückstände klar in Wasser und erforderten genau oder nahezu dieselbe Menge Lauge, wie ein entsprechender Theil der ursprünglichen Lösung.

Um nun den Einfluss der Säure genauer festzustellen, wurde statt der Essigsäure die quantitativ leichter verfolgbare Salzsäure gewählt und genau auf schon beschriebene Weise eine Salzsäure-Hemialbumose hergestellt.

b) Salzsäure-Hemialbumose.

Bei der Darstellung begegnet man hier der Schwierigkeit, das sich die Dauer der Dialyse nicht so bequem markiren lässt, wie dies bei der Essigsäureverbindung durch das Ausbleiben der Chlorreaction im Aussenwasser der Fall ist; doch unterliegt es

nach den bei letzterer gemachten Erfahrungen keinem Zweifel, dass die Zeit von 3 bis 4×24 Stunden auch hier vollständig ausreicht, um das Kochsalz bis auf Spuren zu entfernen und eine Lösung von annähernd constanter Beschaffenheit zu erhalten. Hiefür sprechen auch die Resultate der Aschenbestimmungen.

Auch hier bemerkt man übrigens schon nach 2 bis 3×24 Stunden, vorausgesetzt, dass die Lösung bereits klar, also schon sehr salzarm in die Zelle gebracht wird, dass die Chlorreaction im Aussenwasser nach jener Zeit sehr gering wird und dieses immer weniger auf Lakmus einwirkt.

Es wurden so in mehreren Einzeldarstellungen verschiedene Präparate von Salzsäure-Hemialbumose hergestellt und an diesen zunächst bestimmt:

Aschegehalt und Säuregrad dialysirter Lösungen.

Präparat 1. Nach 4×24 stündiger Dialyse wird die klare Lösung eingeengt und mit Alkohol gefällt.

1·227 Grm. des bei 10° C. getrockneten Pulvers gaben 0·003 Grm. in Wasser unlösliche, fast keine lösliche Asche.
Gesammtasche = 0.24 Pct.

10 CC. einer klaren Lösung des exsiccatortrockenen Pulvers gaben 0·489 Gr. Trockenrückstand (bei 105° C.)

10 CC. dieser Lösung erforderten im Mittel von 3 Titrirungen 1·4 CC. Lauge entsprechend 0·01388 HCl.
Säuregehalt sonach 2·8 Pct. des Trockenrückstandes.

Präparat 2. Dialyse 3×24 Stunden; Lösung wird eingeengt und direct verwendet.

5 CC. gaben Rückstand 1·6053; dieser enthielt 0·0053 Gr. unlösliche Asche (=0·185 Pct.) und 0·003 Gr. lösliche Asche (=0·145 Pct.); somit
Gesammtasche 0·33 Pct. des Rückstandes.

5 CC. dieser Lösung verlangten im Mittel von 3 Titrirungen, welche an der auf das Dreifache verdünnten, mit etwas NaCl versetzten Lösung geschahen, 5·9 Lauge entsprechend 0·058 HCl.
Säuregehalt 3·6 Pct. des Rückstandes.

Präparat 3. Dialyse $3^1/_2$×24 Stunden, Lösung direct verwendet.

Aschegehalt 0·3 Pct.

Säuregehalt des Rückstandes 3·3 Pct.

Aus diesen Beobachtungen ziehe ich den Schluss, dass es durch möglichste Einhaltung derselben Bedingungen nicht schwer sein dürfte, grössere Reihen von Präparaten der Salzsäure- oder Essigsäure-Hemialbumose zu erhalten mit gleichem Säuregehalt, dass aber, so wenig über die wesentlichen und eigenthümlichen Beziehungen zwischen Säure und Hemialbumose ein Zweifel stattfinden kann, dennoch auf dem beschriebenen Wege keine constanten Verbindungen erhalten werden können.

Da, wie bereits erwähnt, eine beträchtliche Verminderung des Säuregehaltes dennoch das Verhalten der Lösungen nicht wesentlich zu verändern im Stande ist, bei gleichbleibendem Verhältniss der übrigen Bestandtheile, so lag es nahe, das Säureminimum festzustellen, welches gerade noch eine Lösung von typischer Beschaffenheit, d. h. jegliche Concentration, resp. Verdünnung vertragend, zu bilden im Stande ist.

Hiefür boten sich verschiedene Wege, von denen aber jeder seine Bedenken hat.

Wollte man die Säure einfach abstumpfen, bis die Lösung ihre Klarheit zu verlieren beginnt, so wäre das Resultat insofern trügerisch, als dadurch ein neuer Factor in Rechnung käme, nämlich das entstandene Neutralsalz, dessen Einfluss unter gewissen Bedingungen später zur Sprache kommen wird.

Man könnte nun eine solche Lösung so lange der Dialyse unterziehen bis sich die erste Trübung zeigt und durch Zusatz der geringsten Menge titrirter Säure die Aufhellung herbeiführen. Auch dieses Verfahren gibt kein vollständig sicheres Resultat, indem sich hiebei die erste Andeutung einer Eigenthümlichkeit der Hemialbumose bemerklich macht, der wir später unter anderen Umständen noch wiederholt begegnen werden und die darin besteht, dass dieselbe Menge eines Lösungsmittels, welche genügt, eine bestimmte Quantität Hemialbumose in Lösung zu halten, nicht mehr im Stande ist, die einmal Ausgeschiedene wieder in Lösung überzuführen. Da es sich bei diesen durch protrahirte Dialyse entstandenen Trübungen nicht um reine Hemialbumose, sondern um eine Säurehemialbumose mit unzureichendem Säuregehalt handelt, so machen sich die genannten Störungen hiebei

allerdings nicht entfernt in dem Grade geltend, als bei dem Versuch, eine ausgeschiedene reine Hemialbumose in neutrale Lösung zu bringen.

Unter Berücksichtigung dieser Verhältnisse habe ich die Entscheidung auf folgendem Mittelweg gesucht.

Zwei gleiche Volumina einer auf mehrerwähnte Weise bereiteten kochsalzarmen Lösung wurden auf zwei Ringdialysatoren mit fast gleicher Grundfläche vertheilt und unter gleichen Umständen im kalten Raum der Dialyse unterworfen; nur wurde die eine Portion 24 Stunden später in die Zelle gebracht als die andere.

Nach $6^1/_2 \times 24$ Studen hatte sich der Inhalt der zuerst beschickten Zelle getrübt, der von Zelle 2 war klar geblieben. Die Dialyse wurde gleichzeitig unterbrochen.

Der klare Inhalt von Zelle 2 wurde etwas eingeengt.

10 CC. desselben lieferten bei 105° C. 1·432 Gr. Rückstand.
dieser lieferte 0·003 Gr. unlösliche Asche, somit
Gesammtasche = 0·21 Pct.

10 CC. erforderten im Mittel von 3 Bestimmungen 3 CC. Lauge, entsprechend 0·0297 HCl.

10 CC. derselben Lösung wurden mit chlorfreier Soda eingedunstet, zur Trockne gebracht, verkohlt, Kohle mit Wasser extrahirt und unter successivem Zusatz kleinster Mengen reinen Salpeters verbrannt. Aus der wässerigen Lösung wurde das Chlorid mit Silberlosung gefällt. Es wurden erhalten 0·1053 Gr. AgCl = 0·0268 HCl.

Es waren also auf Percente des Rückstandes berechnet
an HCl titrirt = 2·07 Pct.
gewogen = 1·87 Pct.

Diese Lösung verhielt sich vollständig wie die mit höherem Säuregehalt.

Der trübe Inhalt der ersten, um 24 Stunden früher eingesetzten Zelle wurde filtrirt, liess jedoch auf dem Filter kaum einen Rückstand, so dass das Filtrat eine sehr gleichmässige feine Emulsion darstellte.

Erscheinungen von Fäulniss waren sicher ausgeschlossen.

80 CC. der trüben Flüssigkeit wurden erwärmt und tropfenweis eine Salzsäure mit dem Titre 1 CC. = 0·08 HCl zugesetzt;

0·2 CC. führten vollkommene Klärung herbei.

20 CC. der klaren Lösung gaben Rückstand 0·513 Gr.
20 CC. erforderten, unter Zusatz von etwas NaCl titrirt
1·1 CC. Lauge, entsprechend . . . . . 0·011 HCl.
die zugefügte Salzsäure betrug . . . . . 0·004 HCl.

Den 0·513 Gr. der trüben Lösung entsprachen . 0·007 HCl.

Der Gehalt an HCl, auf Procente des Trockenrückstandes berechnet, betrug somit für die geklärte Lösung 2·1 Pct.; für die trübe Flüssigkeit 1·4 Pct. HCl; der letztere war also unzureichend, um eine klare Lösung der Hemialbumose zu vermitteln.

Beim Titriren der geklärten Lösung machte man ferner die Beobachtung, dass die erste Trübung sich nach Zusatz von 0·2 CC. Lauge einstellte (von der Lauge 1 C. C. = 0·00992 HCl).

Zu diesem Zeitpunkt ist das Verhältniss der Bestandtheile folgendes:

20 CC. mit 0.513 Hem.	+ 0·0110 HCl	
Lauge 0·15 CC.	— 0·0015 HCl	+ 0·0024 NaCl
20·15 CC. mit 0·513	+ 0·0095	+ 0·0024

100 CC. mit 2·5 Hem. + 0·047 HCl + 0·011 NaCl.

Nach diesem Versuch bildet also ein Säuregehalt von 1·85 Pct. der Trockensubstanz die Grenze, die auch durch den sehr geringen, Salzgehalt nicht wesentlich beeinflusst sein dürfte.

Das Mittel aus diesem dreifachen Versuch stimmt hiemit nahe überein und wäre also ein Säuregehalt entsprechend 1·8 Pct. HCl das gesuchte Säureminimum für eine typische Lösung der Säure-Hemialbumose.

Dass diese Verhältnisse sich ohne Bedenken auf die Essigsäure-Hemialbumose übertragen lassen, darf wohl aus der grossen Übereinstimmung, welche diese bisher unter gleichen Bedingungen mit der Salzsäurehemialbumose gezeigt hat, geschlossen werden.

Nach den bisher gemachten Beobachtungen erschien es zunächst von Wichtigkeit, die Säuremenge, welche die Hemialbumose unmittelbar bei der Ausfällung durch Säure und Kochsalz aufzunehmen vermag, eventuell das Maximalbindungsvermögen festzustellen.

Verhalten nicht dialysirter Lösungen. Säuremaximum.

Bei den folgenden quantitativen Versuchen wurden Lösungen benützt, deren mittlerer Gehalt an organischer Substanz und Asche, respective an Säure stets durch mehrere Bestimmungen ermittelt war.

1. Versuch. Concentration der Lösung in 100 CC = 20 Hemialbumose und 1·23 NaCl. 20 CC. derselben wurden mit einer Salzsäure vom Titre 1 CC. = 0.08 HCl und darauf mit Chlornatrium bis zu einem Gehalt von 21 Gr. auf 100 CC. versetzt, der entstandene Niederschlag mit gesättigter und schliesslich mit zehnpercentiger Kochzalzlösung gewaschen.

Das Filtrat sammt Waschflüssigkeit betrug 106 CC. 20 CC. desselben verlangten im Mittel 3·4 CC. Lauge.

Der zugesetzten Säure entsprachen 40 CC. Lauge . . . . . = 0·4000 HCl

Dem Gesammtfiltrat entsprachen 18 CC. Lauge = 0·1785 HCl

der ausgefällten Hemialb. also 22 CC. Lauge = 0·2215 HCl

10 CC. des Filtrats, neutralisirt, lieferten an Gesammtrückstand . . . . . = 2·3756 Grm.

hierin Aschenbestandtheile . = 2·3446 Grm.

Organische Substanz . = 0·0310 Grm.

An organischer Substanz (Hemialbumose) befanden sich somit im Gesammtfiltrat . . . 0·328 Grm.

Ausgefällt waren also von den 4 Grm., die sich in den 20 CC. der ursprünglichen Lösung befanden . . . . . 3·670 Grm.

und diese hatten 0·2215 HCl aufgenommen d. i. 5·66 Pct.

Der Niederschlag wurde in 95 CC. Wasser gelöst 10 CC. dieser Lösung erforderten im Mittel 2·3 CC. Lauge

Die Gesammtlösung somit . 21·88 CC. Lauge = 0·216 HCl

20 CC. gaben Trockenrückstand . 1·117 Grm.

Dieser enthielt Asche . . . . . 0·290 „

somit organische Substanz . . . 0·827 Grm.

Die 95 CC. enthielten an organischer Substanz (Hemialbumose) 3·920 Grm. und diese hatten wieder 0·216 Grm. HCl=5·5 Pct. aufgenommen.

In diesem Versuch wurde quantitativ die ursprünglich zugesetzte Säuremenge in Filtrat und Niederschlag wieder gefunden und der auf die ausgefällte Hemialbumose entfallende Theil im Mittel aus beiden Controllbestimmungen zu 5·58 Pct. berechnet.

Die ausgefällte Säure-Hemialbumose war also eine solche mit 5·3 Pct. HCl.

2. Versuch. Concentration der Lösung in 100 CC. = 16·3 Hemialbumose und 5·7 NaCl. 20 CC. derselben wurden mit NaCl in Substanz versetzt bis der Gehalt 10:100 CC. entsprach. Durch Zusatz von 4·5 CC. Salzsäure (=0·36 HCl) entstand der bekannte, compacte Niederschlag. Der Salzgehalt wurde sodann durch gesättigte Kochsalzlösung auf 21 Grm.: 100 CC. gebracht, im Übrigen wie oben verfahren.

Das Filtrat betrug 129 CC., verlangte Lauge 17·8 CC. =0·1765 HCl.

Es enthielt an organischer Substanz 0·23 Grm.[1]

Die Fällung betraf von den ursprünglich in 20 CC. vorhandenen 3·2 Grm. Hemialbumose =3·00 Grm. Die von diesen 3 Grm. aufgenommene Säure betrug also entsprechend 18·2 CC. Lauge =0·1805 HCl

woraus die Rechnung eine Salzsäure-Hemialbumose mit 5·66 Pct. HCl ergibt.

Bei den weiteren Versuchen wurde das Verfahren in der Weise vereinfacht, dass eine beliebige, concentrirtere Lösung, zumeist einer Salzsäure-Hemialbumose, durch Säureüberschuss und Kochsalz ausgefällt wurde und zwar, um jeden grösseren Salzgehalt zu vermeiden, durch Zusatz von nur soviel gesättigter Kochsalzlösung, dass gerade der zähe compacte Niederschlag entstand. Dieser wurde sodann herausgehoben, mit gesättigter,

---

[1] Bei solchen Berechnungen wurden gewisse Vereinfachungen, sofern das Endresultat hiedurch nur in der zweiten Decimale verändert wurde, für zulässig gehalten.

danach mit zehnpercentiger Salzlösung gewaschen und schliesslich gut abgepresst.

Es wurde also auf eine vollständige Ausfällung verzichtet, dafür aber leicht eine stets klare Lösung mit sehr geringem Salzgehalt erzielt, von der dann im aliquoten Theil der mittlere Säuregehalt, in einem andern der Trockenrückstand und in diesem jedesmal die Asche bestimmt wurde.

3. Versuch ergab auf diesem Wege eine Säurehemialbumose mit 5·2 Pct. HCl;

4. Versuch eine solche mit 5·5 Pct.

5. Versuch mit 5·2 Pct.

Nachdem ich wiederholt beobachtet hatte, dass aus einer Lösung der Hemialbumose mit Säureüberschuss, wenn diese längere Zeit erwärmt und warm durch NaCl gefällt wurde, die Säurehemialbumose nicht in jener compacten Form, sondern mehr weich, teigig, sich ausschied, war zu vermuthen, dass diese abweichende Beschaffenheit auf einem andern Säuregehalt beruhen können, was sich in der Folge bestätigte.

Eine solche fadenziehende, mehr kleisterartige Ausscheidung auf die bei den letzten Versuchen angewandte Weise untersucht, hatte einen Gehalt an HCl von 6·6 Pct.

Ein anderes Präparat enthielt 6 Pct. HCl.

Es gelingt jedoch nicht jedesmal sicher, auf die angeführte Weise diese weiche Beschaffenheit und damit den höheren Säuregehalt zu erzielen, während die compacte Form stets prompt zu erhalten ist.

Es ergibt sich auch hieraus, gleichwie bei den dialysirten Lösungen eine ziemlich nahe Übereinstimmung der auf conforme Weise dargestellten Präparate.

Immerhin ist diese Übereinstimmung keine vollständige und geringe Abweichungen des Verfahrens genügen, um das Verhältniss zwischen Säure und Eiweisskörper bedeutend zu verändern.

Wird ausserdem berücksichtigt, dass durch die Dialyse es zwar nicht gelingt, der Hemialbumose die Säure ganz zu entziehen, vielmehr ein gewisser Gehalt an solcher hartnäckig festgehalten wird, dass man aber auf diese Weise successive solche Säureverbindungen mit beliebigem Säuregehalt herstellen kann, so

glaube ich nicht zur Annahme berechtigt zu sein, dass hier Verbindungen nach constanten Gewichtsverhältnissen vorliegen, sondern dass vielmehr der Hemialbumose nur die besondere Eigenschaft zukommt, verschiedene Mengen Säure bis zu einer gewissen Maximalgrenze anzuziehen, in lockerer Weise chemisch zu binden.

Die Hemialbumose unterscheidet sich hierin nur graduell vom genuinen Eiweiss, das eben durch die Einwirkung von Alkalien und Säuren allmählig diese Fähigkeit in immer höherem Masse erlangt.

Verhalten der Lösungen zu NaCl.

Dieses gehört zu jenen Eigenthümlichkeiten der Hemialbumose, welche von jeher am meisten die Aufmerksamkeit der Beobachter auf sich gezogen hat und den vielfachen Wechsel der Erscheinungen veranlasst, welcher vorzugsweise geeignet ist, die Eigenschaften der eigentlichen, der reinen Hemialbumose zu verdecken.

Säuren auf der einen, Kochsalz auf der andern Seite haben der Hemialbumose gegenüber in ihren Einzelwirkungen eine doppelte Rolle: die eines Lösungs- und eines Fällungsmittels; das Zusammenwirken dieser 3 Factoren — Kochsalz, Säure, Hemialbumose — ist in ihrem Endeffekt vollständig abhängig von den Mengenverhältnissen jedes einzelnen.

Säure und Salz schliessen sich in einer Lösung der Hemialbumose keineswegs aus; aber die Anwesenheit des einen in einer durch den andern Bestandtheil vermittelten Lösung hat ihre bestimmten Grenzen, jenseits deren eine solche Lösung zunächst in ihren Eigenschaften, zumal den physikalischen verändert und schliesslich gefällt wird. Niemals findet eine gegenseitige Ergängung der lösenden Wirkung beider Komponenten statt, es ist stets der eine neben dem andern sozusagen blos geduldet, und jedes stört die Wirkung des andern im Allgemeinen um so mehr, je mehr die ursprünglichen Verhältnisse einer gegebenen Lösung sich bereits ihren Grenzen nähern. Durch willkürliche Änderung der Bestandtheile einer solchen Lösung kann daher das Verhalten derselben nach Belieben geändert werden.

Der Kochsalz-Säureniederschlag zeigt bekanntlich die oft beschriebene Eigenthümlichkeit, mit heissem Wasser eine klare Lösung zu geben, welche beim Abkühlen sich wieder trübt, beim Erwärmen wieder aufhellt u. s. f.

Dieses ganze Verhalten kommt aber weder der sauren noch der reinen Kochsalzlösung zu, sondern ist vielmehr ausschliesslich die Wirkung eines Neutralsalzes auf die Lösung der Säurehemialbumose und kann daher nach Willkür zum Verschwinden gebracht und wieder hervorgerufen werden, durch Änderung des Gehaltes der Flüssigkeit an NaCl (respective einem andern Neutralsalz), oder bei gleichbleibendem Salzgehalt an Säure.

Jede rein wässrige Lösung von Säurehemialbumose verträgt einen gewissen Salzgehalt ohne trüb zu werden, ebenso wie jede Lösung durch NaCl eine gewisse Menge Säure; je mehr dabei aber der Zustand der Flüssigkeit sich jener Grenze nähert, bei der eine gegebene Menge Hemialbumose nicht mehr in Lösung bestehen kann, um so mehr verliert sie den Charakter einer echten Lösung; sie wird schwerer filtrirbar und zunehmend opalescirend, so dass eine bei durchfallendem Licht nach vollkommen klare Lösung bei auffallendem bereits grau und milchig trüb erscheinen kann, bis endlich die Grenze zwischen starker Opalescenz und Trübung gar nicht mehr zu bestimmen ist.

An solchen Lösungen nun begegnen wir unter geeigneten Verhältnissen auch zum erstenmale jener eigenthümlichen Erscheinung, deren Kühne in der citirten Abhandlung über die Harnhemialbumose zuerst Erwähnung gethan hat, nämlich der Eigenschaft gewisser Lösungen der Hemialbumose bei 40—50° C. sich zu trüben.

Die hier zunächst in Rede stehenden, Säure und NaCl enthaltenden, stark opalescirenden Lösungen, welche ebenfalls die Trübung bei gelinder Wärme zeigen, klären sich hierauf bei erhöhter Temperatur wieder, wobei dann auch die Opalescenz mehr weniger vollständig verschwindet, je nachdem der Salzgehalt von dem zur definitiven Trübung nöthigen sich entfernt hält; beim Wiederabkühlen aber kehrt jetzt nicht mehr der frühere Znstand der Flüssigkeit zurück, vielmehr hat nun eine saugesprochene Trübung der früheren Opalescenz Platz gemacht.

In diesem Falle wurde also — eine prägnante Analogie mit einer genuinen Eiweisslösung — die Ausscheidung der Hemialbumose durch Erwärmen der Flüssigkeit befördert; was ausfällt, ist Säurehemialbumose.

Man kann diese Erscheinung an vollkommen klaren und auch klar bleibenden Lösungen beobachten, man findet sie aber besonders auffallend und schon bei Temperaturen unter 30° C. eintretend bei solchen Lösungen, welche vermöge der sehr knapp an der Grenze sich haltenden Mengenverhältnisse ihrer Bestandtheile, oft nur eine gewisse Zeit hindurch klar bleiben, früher oder später aber sich von selbst trüben.

Es sind dies naturgemäss nicht blos sehr concentrirte, an Hemialbumose reiche Lösungen, deren Salz- und Säuregehalt bis nahe an die Fällungsgrenze vermehrt wurde, sondern auch sehr verdünnte mit einem bis nahe an den Punkt verminderten Gehalt an Lösungsmittel, wo derselbe ungenügend zu werden anfängt.

Lösungen der ersten Art bekommt man oft beim raschen Auflösen des durch Kochsalz in Substanz und Säure erzeugten Niederschlages in die Hände, während die zuletzt erwähnten Verhältnisse besonders an den dialysirten, verdünnten Lösungen beim Neutralisiren sich bemerkbar machen.

Um diesen Wechsel der Erscheinungen an concreten Beispielen zur Darstellung zu bringen, gehe ich von einer Lösung aus, deren Concentration war in

100 CC. = 32 Grm. Hemialbumose — 1·15 HCl.

Der Aschengehalt des Trockenrückstandes betrug 0·33 Pct. hauptsächlich in Wasser unlöslicher Natur, konnte also ausser Rechnung bleiben.

Es war diess die Lösung einer Salzsäurehemialbumose mit 3·6 Pct. HCl.

5 CC. dieser Lösung wurden mit 0·9 CC. einer Kochsalzlösung von 26·4 Grm. in 100 CC. versetzt. Die Lösung ist jetzt bei durchfallendem Licht vollkommen klar, bei auffallendem aber rauchig grau und nach $1^1/_2$ bis 2 Stunden definitiv trüb. Derselbe Erfolg wird aber an einer solchen Lösung sofort erreicht, wenn dieselbe auf 40—50° C. erwärmt wird.

Die dadurch entstandene starke Trübung weicht bei weiterer Steigerung einer vollständigen Aufhellung mit fast gänzlichem Verschwinden der Opalescenz; beim Wiederabkühlen aber fällt jetzt die Säurehemialbumose in Flocken aus.

Das Verhältniss der einzelnen Bestandtheile der Lösung war unter diesen Umständen folgendes:

5 CC. mit 1·6 Hem. + 0·058 HCl.
0·8 CC. mit — — 0·2112 NaCl

5·8 CC. mit 1·6 Hem. + 0·058 HCl + 0·2112 NaCl
100 CC. mit 27·5 Hem. + 1·0 HCl + 3·6 NaCl

Um den störenden Einfluss der Nachtrübung zu eliminiren, ist es bloss nöthig, den Gehalt der Lösung an Hemialbumose zu vermindern; als dann tritt der Einfluss der Variationen im Salzgehalt fast mit einem Schlage ein.

Dieselbe Mutterlösung wird daher mit dem gleichen Volumen Wasser verdünnt und jetzt die concentrirte Kochsalzlösung hinzugetropft bis die erste Trübung eintritt.

Nach Zusatz von 1 CC. bleibt die Lösung noch klar, das Verhältniss der Bestandtheile ist in

100 CC = 14·5 Hem. — 2·4 NaCl — 0·52 HCl

Zusatz von 0·1 der Salzlösung darüber, bewirkt sofort dichte Trübung, die beim Erwärmen vollkommen schwindet, um bei Abkühlen wiederzukehren. Das Verhältniss der Bestandtheile ist:

100 CC = 14·5 Hem. — 2·6 NaCl — 0·52 HCl

Um jetzt die Trübung in der abgekühlten Flüssigkeit zum Verschwinden zu bringen, genügt es nicht, dieselbe mit Wasser zu verdünnen, bis wieder ein Salzgehalt von 2·4 : 100 CC. erreicht ist, da die einmal ausgeschiedene Hemialbumose einen grossen Theil der Säure an sich gezogen hat, und jetzt der verminderte Säuregehalt der Flüssigkeit, in welcher der Niederschlag suspendirt ist, nicht mehr ausreicht, um den der Lösung entgegenwirkenden Einfluss des genannten Salzgehaltes vollständig zu überwinden.

Der Zusatz von Wasser muss denn auch thatsächlich erfolgen, bis zu einem Verhältniss vor:

100 CC. = 8 Hem. — 1·8 NaCl — 0·28 HCl.

Dabei muss die Einwirkung des Wassers durch Erwärmen unterstützt werden, da ohnediess die hiezu nöthige Menge noch erheblich grösser wäre, ein Umstand, der auch unter anderen Verhältnissen wieder zu beachten sein wird.

Wird aber die Reducirung des Salzgehaltes in der Weise bewirkt, dass der Säuregehalt der Lösung dabei nicht wesentlich vermindert wird, so treten die Veränderungen schon bei sehr kleinen Gehaltsschwankungen prägnant ein. Es geschieht diess durch Zusatz einer Salzsäure mit dem Titre 1 CC. = 0·00992 HCl.

0·8 CC. hievon genügen, um aus der durch Erhöhung ihres Salzgehaltes auf 2·6 : 100 CC. trüb gewordenen Flüssigkeit sofort eine bei jeder Temperatur klare Lösung zu machen, bei einem Verhältnisse von:

100 CC. = 13·4 Hem.—2·4 NaCl—0·54 HCl.

Durch Zufügen einer geringen Menge Kochsalz wird die Trübung wieder hergestellt, durch Verdünnen bei gleichbleibendem Säuregehalt oder durch geringe Erhöhung des Säuregrades ohne wesentliche Verdünnung, wird sie wieder aufgehoben u. s. f. Einige Glieder, aus solchen Reihen von Titrirungen herausgehoben, mögen zur Übersicht dienen.

Die Gehaltsangaben sind auf 100 CC. Lösung bezogen.[1]

Reihe	Hemialbumose	NaCl	HCl	heiss	kalt	bei 40—50°
1	10·3	10	0·06	—	—	
2	10	10	0·08	(∓)	—	+
3	14·5	2·4	0·53	—	—	
4	14·5	2·6	0·53	+	—	
5	13·4	2·4	0·55	—	—	
6	13·6	3·2	0·70	+	—	
7	13	3·1	0·82	—	—	
8	8	3·5	0·60	—	—	
9	2·3	1·4	0·08	+	—	
10	2·3	1·39	0·12	—	—	
11	13	4	0·80	+	—	
12	12·5	3·8	1·10	+	—	
13	8	4	0·58	+	—	
14	6·7	6	0·7	+	+	

[1] + trüb, — klar.

Man kann bei diesen Versuchen drei Phasen unterscheiden.

Der Wechsel zwischen Trübung und Aufhellungen bei nicht erwärmten Lösungen durch Veränderungen im Kochsalz- und Säuregehalt derselben, macht sich noch bis zu einem Salzgehalt von etwa 4 Pct. geltend. Die Erscheinung kann, wie Reihe 1 bis 10 darstellt, sowohl durch geringe Änderungen im Gehalte an NaCl, wie durch solche an Säure hervorgebracht werden, und zwar kann bei gleichbleibender Concentration in Bezug auf NaCl und Hemialbumose durch Vermehrung des Säuregehaltes die Aufhellung in der Kälte herbeigeführt werden (6, 7, 9, 10). Der Einfluss, den umgekehrt die Herabminderung des absoluten Säuregehaltes der Lösung bei gleichbleibendem relativem, d. h. der vorhandenen Hemialbumose entsprechendem, ist durch Reihe 9 und 10 ausgedrückt, durch die geringere Menge NaCl, welche hier schon die Trübung hervorruft.

Erst wenn der relative Säuregehalt der Lösung eine gewisse Strecke unter das früher festgestellte Minimum von 1·8 Pct. sinkt, die Säure also an sich nicht mehr zur Lösung der vorhandenen Hemialbumose ausreicht, kann der umgekehrte Fall eintreten, d. h. durch Vermehrung der Säure Fällung eingeleitet werden. Die Wirkung der Säure besteht auch in diesem Fall in der Bildung einer typischen Säurehemialbumose, die bei dem vorhandenen Salzgehalt nicht in Lösung bestehen kann. Dieser Fall kann nicht verwechselt werden mit jenem, wo, nicht wie hier, eine leicht lösliche Säureverbindung durch Herstellung eines heterogenen, der Lösung entgegenwirkenden Mediums abgeschieden wird, sondern wo die Säure (Mineralsäure) an sich, unabhängig von anderen gleichzeitig neben der Hemialbumose anwesenden Stoffen, die Fällung bewirkt. In Reihe 2 beträgt der relative Säuregehalt 0·8 Pct. der Hemialbumose, er wird durch das Kochsalz gerade noch überwunden; die geringste Vermehrung des Säuregehaltes bewirkt in einer solchen Lösung sofort eine starke Fällung, die aber hier auch ohne diese Vermehrung sofort eintritt, wenn auf 40—50° erwärmt wird.

Während in den erstangeführten Reihen (von 3 an) die Säure allein die Lösung vermittelt, ein gewisser Salzgehalt daneben nur ertragen wird, ist es in den Fällen von Reihe 1 und 2 wesentlich das NaCl, welches die Hemialbumose in Lösung hält und dabei

einen gewissen Säuregehalt, sofern er sich unter dem relativen Minimum hält, zu überwinden im Stande ist.

Eine zweite Phase bildet die Erhöhung des Kochsalzgehaltes über 4 Pct. Die Klärung in der Kälte durch Variationen im Säuregehalt tritt jetzt nicht mehr ein, wohl aber noch der Wechsel beim Erwärmen und Wiederabkühlen.

Eine Erhöhung des Salzgehaltes auf 6 Pct. der Lösung endlich lässt auch in der Wärme keine vollständige Aufhellung mehr zu (Reihe 14).

Ganz analog sind, wie schon Reihe 1 und 2 als Übergangsglieder ausdrücken, die Verhältnisse da, wo das Kochsalz die Rolle als Lösungsmittel übernimmt.

Wie von der saueren Lösung ein gewisser Salzgehalt, so wird von der durch NaCl vermittelten ein gewisser Säuregrad überwunden. Bei Insufficienz beider Factoren an sich aber findet eine gegenseitige Ergänzung nicht statt.

Während alle bisher besprochenen Fälle sich an jenem Ende einer Reihe befinden, wo beide Lösungsmittel nahe daran sind, überschüssig und dadurch zu Fällungsmitteln zu werden, befinden sich am entgegengesetzten jene Mischungsverhältnisse solcher Lösungen, wo die bisherigen Lösungsmittel anfangen ungenügend zu werden.

Auch hier beruht der gleiche Wechsel der Erscheinungen auf ganz analogen Bedingungen, und gerade diese Fälle sind umsomehr von Interesse, als sie das

Verhalten beim Neutralisiren

solcher Lösungen betreffen. Wie bereits von Pekelharing angegeben wurde, zeigen die aus dem Dialysator genommenen, sauer reagirenden Lösungen beim Neutralisiren bald schwächere, bald stärkere Trübung, woraus jener Autor den richtigen Schluss zog, dass das „Pepton", wie er diesen Eiweisskörper fälschlich nannte, eigentlich in kaltem Wasser unlöslich sei.

Der Eintritt dieser Trübung bei Zusatz von Lauge oder deren Ausbleiben, die aufhellende Wirkung der Wärme oder deren Versagung, ja umgekehrt sogar die Beförderung durch Erwärmen, ferner der wechselnde Zeitpunkt des Auftretens und endlich die Beschaffenheit des Präcipitats, — alle diese Verhält-

nisse sind hier ebenso abhängig von der Concurrenz der in einer solchen Lösung zusammentreffenden drei Factoren wie in den bereits erwähnten Fällen.

Die Erscheinungen mögen an einigen Lösungen näher verfolgt werden.

Die zunächst verwendete Lösung enthielt wieder in 100 CC. 33·16 Grm. einer Salzsäurehemialbumose mit 3·6 Pct. HCl. Die Asche mit 0·33 Pct. der Trockensubstanz war zu vernachlässigen. 5 CC. dieser Lösung erforderten im Mittel von 4 Titrirungen 5·85 CC. Lauge (1 CC. = 0·00992 HCl).

Die ursprünglichen Concentrationsverhältnisse waren:

100 CC. = 32 Hem.—1·16 HCl.

Nach Zusatz von 3 CC. Lauge war das Verhältniss:

	5 CC. mit 1·6 Hem.	+ 0·0580 HCl	
Hiezu Lauge..	3 CC. —	— 0·0297 „	+ 0·0477 NaCl
	8 CC. mit 1·6	+ 0·0283	+ 0·0477

100 CC. mit 20·0 Hem, + 0·354 HCl + 0·5 NaCl.

Nach Zusatz von 4 CC. Lauge war der Zustand der Lösung

100 CC. = 18 Hem.—0·71 NaCl—0·2 HCl.

Am Ende des Titrirens kamen auf

100 CC. = 14·7 Hem.—0·86 NaCl.

Nach Zusatz von 3 CC. Lauge war der relative, percentische Säuregehalt (1·8) derart, dass er an sich die Lösung der Hemialbumose zu erhalten im Stande war, zugleich hatte der Salzgehalt nicht die Höhe erreicht, wo er bei dem vorhandenen absoluten Säuregehalt der Lösung störend wirken konnte.

Zusatz von 4 CC. Lauge hatte hierauf den Säuregehalt so weit unter das zur Lösung nöthige Minimum herabgedrückt (auf 1·1 Pct.), dass das gleichzeitig entstandene NaCl von nun an bis zum Ende des Titrirens die Lösung übernehmen konnte. Der bis zum Schluss entstandene Salzgehalt aber ist einerseits, wie später gezeigt wird, im Stande, sogar nahezu die doppelte Menge an Hemialbumose in Lösung zu halten.

Anders verläuft der Vorgang, wenn die gleiche Lösung vor dem Zusatz von Lauge durch Wasser verdünnt wird. Nach Ver-

dünnen von 5 CC. der früher erwähnten Lösung mit 10 CC. Wasser trat nach Zusatz von 3·3 CC. Lauge die erste Trübung ein, welche beim Erwärmen verschwand, beim Abkühlen wiederkehrte. Durch weiteren Zusatz von Lauge nimmt die Trübung immer mehr zu, ohne in den späteren Stadien eine Verminderung zu zeigen, weil bei dem ursprünglich vorhandenen absoluten Säuregehalt niemals die zur Lösung nöthige Menge NaCl entsteht. Zugleich wird der Unterschied beim Erwärmen und Wiederabkühlen gegen Ende immer weniger ausgesprochen, weil eben diese Erscheinung gänzlich von der combinirten Kochsalzsäurewirkung abhängig ist.

Der Zustand der mit zwei Drittel Wasser verdünnten Lösung nach Zusatz von 3·3 CC. Lauge ist

100 CC. = 8·7 Hem.—0·286 NaCl—0·139 (= 1·6 Pct.)

Am Ende des Titrirens

100 CC. = 7·7 Hem.—0·45 NaCl.

Von dem Augenblick an, wo das typische Säureminimum nach abwärts überschritten war, musste die Trübung erfolgen und bleibend werden, da zu keiner Zeit mehr der Salzgehalt sich zu der für die Lösung erforderlichen Menge erhob.

Ganz der gleiche Erfolg ist natürlich auch dadurch zu erreichen, dass man die nicht mit Wasser versetzte, ursprüngliche Lösung, nachdem eine gewisse Menge Lauge zugesetzt ist, nachträglich verdünnt, und hiebei kann man alsdann zugleich sehr schön jene interessante Erscheinung hervorrufen, deren schon mehrmals Erwähnung geschah. Ist man nämlich mit der Verdünnung nahe an die Grenze gegangen und erwärmt man jetzt die noch vollständig klare Lösung auf 40—50° C., so tritt sofort die Trübung ein, hellt sich dann bei Steigerung der Temperatur wieder auf, so lange der hiezu nöthige geringe Säuregehalt noch übrig ist und stellt sich beim Abkühlen von Neuem ein.

Von diesem Fall auseinander zu halten ist ein anderer ganz ähnlicher, in seinen Bedingungen aber wesentlich verschiedener. Es ist vorauszusetzen, dass eine durch ungenügenden Salzgehalt trübe gewordene Lösung durch Zusatz von NaCl aufgehellt werden müsse, sobald der gleichzeitige Säuregehalt dem nicht mehr entgegenwirkt; man darf nun aber nicht erwarten, hiezu

mit derselben Menge auszureichen, welche genügt, um einmal in Lösung befindliche Hemialbumose in dieser zu erhalten. Während nach dem erstangeführten Titrirversuch weniger als 1 Grm. in 100 CC. Flüssigkeit im Stande war, eine klare Lösung zu erhalten, muss, um die nachträgliche Klärung herbeizuführen, gegen 1·5 Grm. zugegeben werden; auch diese Menge bewirkt nicht sofort die vollständige Aufhellung, die Einwirkung muss vielmehr durch Erwärmen unterstützt werden und hiebei tritt nun an der nicht vollständig klaren Flüssigkeit beim Passiren jener Temperaturgrade von 40—50° nochmals die starke Trübung ein, ehe die Flüssigkeit vollständig klar wird und von nun an bei jeder Temperatur so bleibt. Ein dritter, ebenfalls sehr ähnlicher Fall, wobei diese Erscheinung an einer Lösung wiederholt hervorzurufen ist und sowohl bei Steigerung der Temperatur als beim Abkühlen jedesmal wieder verschwindet, wird später bei Erwähnung des Einflusses von Alkali auf salzhaltige Lösungen angeführt werden.

Eine besondere Aufmerksamkeit verdient die Beschaffenheit des Neutralisationspräcipitates, das unter diesen Verhältnissen, also durch Abstumpfen der Säure oder durch gleichzeitige Verdünnung der Lösung entsteht. Wie erwähnt, beginnt naturgemäss die Ausscheidung meist schon weit vor Erreichung des neutralen Punktes, ja sie erreicht ihre grösste Mächtigkeit häufig lange zuvor, zumal in Lösungen mit höherem Säuregehalt, wie sie ohne Anwendung der Dialyse gewonnen werden. Der höhere Säuregrad gestattet eben das Zustandekommen eines grösseren Gehaltes an Kochsalz, der seinerseits, wenn auch unzureichend zur vollständigen Lösung, doch diesem Punkt nahe kommt, so dass gegen Ende des Titrirens die Trübung wieder abnehmen kann.

Prüft man während des Zusatzes der Lauge von Zeit zu Zeit die Reaction der trüben Flüssigkeit, so kann man, nach einigem Absetzen des Präcipitates in der überstehenden Flüssigkeit, respective im Filtrat, bereits neutrale Reaction erhalten, während die Flüssigkeit thatsächlich noch gar nicht neutralisirt ist.

Setzt man soviel Kochsalzlösung hinzu, dass der Niederschlag wieder in Lösung geht, so ist dann in demselben auch die sauere Reaction deutlich zu constatiren und jetzt erst kann die Titrirung

sicher zu Ende geführt werden. Das unter diesen Umständen erhaltene Neutralisationspräcipitat ist also keine reine Hemialbumose, sondern säurehaltig; denn, wenn der schliesslich durch blossen Zusatz von Lauge erreichte Salzgehalt auch an sich genügen würde, die gegebene Menge Hemialbumose in Lösung zu halten, — die einmal ausgefüllte und ebenso eine, wenn auch unvollkommene Säurehemialbumose vermag er nicht in Lösung überzuführen.

Das Präcipitat muss aber auch in Wasser unlöslich sein, oder richtiger, immer schwerer löslich werden, je mehr man die geringen Antheile nach und nach damit auszieht, die vermöge des noch anhaftenden kleinen Säure-, respective Salzgehaltes einer Lösung noch zugänglich sind.

Ebenso schwer wird dieses Präcipitat von Kochsalzlösung in Auflösung gebracht, theils weil der, wenn auch geringe Säuregehalt dem entgegenwirkt, zum Theil besonders nach wiederholtem Auswaschen und zumal in der Wärme, da, wie wir später sehen werden, auch die reine Hemialbumose, einmal ausgeschieden, ihre Löslichkeit in jener immer mehr einbüsst.

Dagegen wird dieses Präcipitat mit Leichtigkeit durch verdünnte Säuren gelöst und aus einer solchen Lösung können nun alle die verschiedenen Modificationen der Hemialbumose ganz beliebig hergestellt werden, welche überhaupt in diesen Untersuchungen zur Sprache kommen.

Man erkennt unschwer die grosse Übereinstimmung dieses Präcipitats mit der oben erwähnten vierten Alkoholfraction.

Wenn bisher fast ausschliesslich das gegenseitige Verhältniss von Säure, Kochsalz und Hemialbumose in Betracht gezogen wurde, so muss jetzt, wo es sich um das Verhalten beim Neutralisiren handelt, einer Möglichkeit ganz entgegengesetzter Natur gedacht werden, welche mit den in gewisser Hinsicht sehr verschiedenen Beziehungen der Hemialbumose zu Alkalien im Zusammenhang steht.

Eine etwas eingehendere Erörterung dieser Beziehungen zwischen Hemialbumose und Alkali behalte ich mir für später vor.

Hier sei nur der grossen Neigung der Hemialbumose, sich mit Alkalihydraten zu verbinden, Erwähnung gethan, welche Neigung derjenigen zu Säuren in nichts nachsteht.

Diese Verbindungen sind zwar nicht mit gleicher Leichtigkeit fassbar wie die mit Säuren, allein ihr thatsächliches Bestehen begegnet uns bei diesen Untersuchungen auf Schritt und Tritt, bald förderlich, bald im Wege stehend, — und so auch bei der Beschäftigung mit dem Neutralisationspräcipitat.

Hat man es unterlassen, den durch Alkalizusatz in verdünnten Lösungen der Säurehemialbumose entstehenden Niederschlag gegen Ende des Titrirens durch etwas NaCl in Lösung zu bringen so tritt bei fortgesetztem Zutropfen von Lauge, auch ohne Salzzusatz, die Aufhellung ein, meist plötzlich und ohne Spur einer Opalescenz. In diesem Augenblick ist aber der neutrale Punkt bereits überschritten, die Lösung alkalisch.

Wenn nun der Alkalizusatz in so kleinem Überschuss stattfand, dass dadurch eben knapp die Auflösung erfolgte, so kann durch Verdünnen mit Wasser von Neuem ein Niederschlag erzeugt werden; dieser Niederschlag aber ist ebenfalls keine reine Hemialbumose, sondern alkalihaltig und kann durch Waschen mit Wasser ebensowenig sicher gereinigt d. h. von Alkali befreit werden, wie der früher erwähnte Niederschlag mit unvollständigem Säuregehalt.

Es braucht wohl kaum hervorgehoben zu werden, dass auch hier der gleiche Erfolg eintreten kann ohne nachträgliche Verdünnung, wenn es sich von vornherein um eine Lösung handelt, deren Verhältnisse zuletzt nur einen sehr ungenügenden Kochsalzgehalt zu Stande kommen lassen und daher eine gewisse, schon leichter controlirbare Alkalimenge vertragen, ohne klar zu werden. Äquivalente Massen von Kochsalz und Alkalihydrat sind durchaus nicht äquivalent in Betreff ihrer Wirkung auf Hemialbumose.

Eine klare Lösung derselben, welche durch Alkali (NaOH) vermittelt ist, trübt sich wie eine saure Lösung beim Neutralisiren und liefert dabei ein alkalihaltiges Präcipitat; die Trübung tritt aber, wenn überhaupt, viel später ein, als bei den saueren Lösungen, da eben Salz und Alkali sich gegenseitig in ihrer lösenden Wirkung unterstützen und eine relativ geringe Menge Alkali ihrem diessbezüglichen Einfluss nach dem Mehrfachen an NaCl äquivalent ist.

Darauf beruht es auch, dass gewisse, scheinbar neutralisirte thatsächlich aber durch Alkali vermittelte Lösungen, die im Dialysator durch Salzverlust und Verdünnung sich getrübt hatten, durch eine Spur Kochsalz gleich wie durch einen Hauch geklärt werden; ebenso natürlich durch etwas Alkali oder Säure.

Gerade in Bezug auf Alkalescenz läuft man beim Neutralisiren solcher Lösungen, wie später noch wiederholt zu berücksichtigen sein wird, am meisten Gefahr, in einen Irrthum zu gerathen.

Einwirkung von Metallsalzen auf die Lösungen der Salzsäure-Hemialbumose.

Wie in den Lösungen der Essigsäure-Hemialbumose, so bringen auch hier weder Eisen-, noch Kupfer-, weder Blei-, noch Silbersalze die mindeste Trübung hervor, ja die durch Zusatz von etwas Lauge entstandenen Fällungen lösen sich in minimalen Mengen Säure wieder vollständig auf; ist die zu solchen Niederschlägen hinzugebrachte Säuremenge aber nicht genügend, um die Lösung ohne Weiteres herbeizuführen, so geschieht diess wenigstens in der Wärme und in diesem Fall kommt die Trübung, respective der Niederschlag, beim Abkühlen zurück; nur die Silberniederschläge erleiden dabei, ebenso wie die mit $AgNO_3$ versetzten Lösungen eine Zersetzung. Ganz die gleiche Wirkung auf solche Niederschläge haben auch Alkalihydrate; dabei sind nur einige einfache Cautelen zu beachten, welche die Erscheinung zu stören im Stande sind und die darin bestehen, dass man den über dem Niederschlag befindlichen, vielleicht allzugrossen Überschuss der fällenden Lösung wieder zum grösseren Theil wenigstens abgiesst, um das Zustandekommen verdeckender Metallhydroxide zu vermeiden.

In diesem Falle überzeugt man sich leicht, wie bedeutende Mengen solcher Metallverbindungen durch geringe Mengen Alkali, respective Säure, in Lösung gehalten werden können.

Ein besonderes Interesse bietet das Verhalten zu Silberlösung.

Der einzige Unterschied der Salzsäure-Hemialbumose gegenüber den anderen Säureverbindungen besteht hier in dem früheren

Auftreten einer Opalescenz, bald gerade noch bemerkbar, bald stärker.

Die Opalescenz an sich bietet nicht das Charakteristische, da diese sich in den Lösungen aller Säurehemialbumosen früher oder später einstellt, und zwar nicht bloss nach Zusatz von $AgNO_3$, sondern der mannigfaltigsten Salze, wie diess am einfachsten sich zeigt und am ausführlichsten erörtert wurde beim Chlornatrium.

Welche bedeutende Mengen von Silbernitrat eine Lösung von Säurehemialbumose mit beliebigem Säuregehalt verträgt, ohne trüb zu werden, mag aus folgendem Versuch ersehen werden.

5 CC. einer Lösung von Salzsäure-Hemialbumose mit 32 Hem. und 1·16 HCl in 100 CC., wurden mit dem gleichen Volumen Wasser verdünnt und von einer fünfpercentigen Silbernitratlösung zugetropft. Nach Zusatz von 1 CC. zeigt sich eine mässige Opalescenz. Das Verhältniss der Bestandtheile wird berechnet zu:

$$100 \text{ CC.} = 14{\cdot}5 \text{ Hem.} + 0{\cdot}53 \text{ HCl} + 0{\cdot}45 \text{ } AgNO_3.$$

Bis zur Vermehrung der Silberlösung auf 8 CC. macht sich ausser zunehmender Opalescenz keine Veränderung bemerklich, insbesondere bleibt die Lösung absolut klar bei durchfallendem Licht.

Das Verhältniss nach Zusatz von 8 CC. Silberlösung ist

$$100 \text{ CC.} = 9 \text{ Hem.} + 0{\cdot}3 \text{ HCl} + 2{\cdot}2 \text{ } AgNO_3.$$

Durch Zusatz von 0·5 CC. Salzsäure (1 CC. = 0·08 HCl) tritt keine wesentliche Änderung ein, ebenso wenig durch Zusatz von Silberlösung bis zu 10 CC., bei einem Mischungsverhältniss:

$$100 \text{ CC.} = 8 \text{ Hem.} + 0{\cdot}48 \text{ HCl} + 2{\cdot}44 \text{ } AgNO_3.$$

Bei weiterem Zusatz von Silberlösung allein oder abwechselnd mit Salzsäure, wird die Opalescenz immer mächtiger, schliesslich der Übergang in eine eigentliche Trübung kaum mehr abzugrenzen und wenn eine solche auch zu Stande gekommen ist, die Bildung eines Niederschlages, selbst nach längerem Zuwarten, nicht zu bemerken.

Erst wenn erwärmt wird, nimmt die Flüssigkeit sofort, auch wenn dieselbe noch ganz klar war, ein milchiges Ansehen an,

obwohl auch dann kein genügendes Absetzen der Trübung stattfindet.

Da die Silberverbindung in Alkalien ebenso löslich ist, wie in Säuren, so verläuft der Versuch mit einer alkalischen Lösung der Hemialbumose ebenso wie mit der saueren.

Dieses Verhalten wird durch die Anwesenheit einer gewissen Menge NaCl nicht geändert und es ergibt sich auch hieraus, wie unsicher die Prüfung auf Chlorgehalt im Aussenwasser des Dialysators ausfallen muss und wie unumgänglich genauere Aschenbestimmungen zum Abschätzen des Effectes bei der Dialyse sind.

c) Schwefelsäurehemialbumose.

Die Darstellung bietet hier die einzige wesentliche Eigenthümlichkeit im Vergleich mit den bisher besprochenen Säureverbindungen.

Wollte man dabei auf die gleiche Weise verfahren wie bei jenen, also mit Kochsalz und Schwefelsäure fällen, so würde man durchaus keine Schwefelsäure-Hemialbumose erhalten.

Schon beim Dialysiren so präparirter Lösungen ist das baldige Ausbleiben fast jeder Schwefelsäurereaction im Aussenwasser und nach mehrtägiger Dialyse der geringe Barytniederschlag aus der saueren Lösung auffallend.

Einige Analysen klären jedoch dieses Verhalten leicht auf.

Von einem genau nach dem früheren Verfahren, nur mit Benützung von Schwefelsäure dargestellten, zuletzt mit Alkohol gefällten und im Exsiccator getrockneten Präparat wurde eine klare Lösung hergestellt und diese, nach Bestimmung des Rückstandes zu einer zehnpercentigen verdünnt.

1·1785 Grm. bei 105° auf constantes Gewicht gebracht, enthielten an Asche 0·005 Grm., darunter 0·0033 Grm. in Wasser unlösliche, hauptsächlich aus Eisen, Kalk und reichlich Phosphorsäure bestehend.

Die Gesammtasche betrug somit .....0·42 Pct.,
der unlösliche Theil .....0·28 „

10 CC. der 10percentigen Lösung erforderten im Mittel von 4 Titrirungen 3·1 CC. Lauge (1 CC. = 0·00992 HCl) = 0·0307 HCl.

Der Säuregehalt der Säurehemialbumose entsprach also 3 Pct. HCl.

10 CC. gaben im Mittel zweier Bestimmungen 0·267 $BaSO_4$ = 0·01123 SO_4H_2 äquival. 0·00836 HCl.

10 CC. mit Soda eingetrocknet, verkohlt und schliesslich unter Zusatz kleinster Mengen Salpeters verbrannt, gaben .....0·074 AgCl.

10 CC. mit Kalk verbrannt lieferten .....0·080 AgCl

Im Mittel wurden aus 10 CC. erhalten ..... = 0 077 AgCl entsprechend 0·0196 HCl.

Auf 100 CC. Lösung berechnet wurden also titrirt. 0·307 HCl
der gewogenen SO_4H_2 äquivalent. .0·0836 HCl
an HCl als AgCl gewogen .....0·1960 „

Im Ganzen folglich an Säure gewogen .....0·2796 HCl

Aus dieser Analyse geht hervor, dass sich überhaupt auf die angeführte Weise keine Schwefelsäurehemialbumose bildet, dass vielmehr die durch Schwefelsäure aus dem NaCl freigemachte Salzsäure von der Hemialbumose aufgenommen wurde und folglich die Neigung der letzteren zur Aufnahme von Salzsäure eine grössere sein muss, als zur Vereinigung mit Schwefelsäure.

Nach diesen Erfahrungen muss man sich also zur Darstellung einer echten Schwefelsäurehemialbumose statt des NaCl eines Sulfates bedienen. Ich habe hiezu das Natriumsulfat gewählt und im Übrigen den bisherigen Gang eingeschlagen. Trotz $4^1/_2$tägiger Dialyse enthielt das Präparat noch 1·4 Pct. an Asche, vorwiegend in Wasser lösliche Sulfate.

Die Gesammtmenge der als $BaSO_4$ gewogenen SO_4H_2, abzüglich der in den Sulfaten der Asche vorhandenen, entsprach der titrirten Säure. Das aschefreie Präparat war eine Schwefelsäurehemialbumose mit 4 Pct. SO_4H_2 (äquiv. = 2·98 HCl).

Die Eigenschaften der Schwefelsäurehemialbumose wurden in keinem wesentlichen Punkte abweichend von denen der vorher besprochenen Verbindungen gefunden.

d) Von anderen Säuren wurden geprüft und in ihrem Einfluss übereinstimmend gefunden:

die Phosphorsäure und die Milchsäure.

Die Kohlensäure ist selbst auf eine mit Kochsalz gesättigte Lösung der Hemialbumose wirkungslos.

Das von anderen Säuren abweichende Verhalten der Salpetersäure, worauf Kühne's Reaction beruht, ist genügend bekannt und gelegentlich noch zu erwähnen.

Die reine Hemialbumose.

Die bisher mitgetheilten Erfahrungen über die Säurehemialbumosen, insbesondere die beim Neutralisiren ihrer Lösungen gemachten Beobachtungen, geben bereits wesentliche Anhaltspunkte in Betreff der Eigenschaften und der Darstellung der reinen Hemialbumose.

Solche Lösungen der Säurehemialbumosen trüben sich, wie oben erwähnt, entweder sofort während des Neutralisirens oder durch nachträgliche Verdünnung mit Wasser.

Hiemit sind bereits die Wege zur Darstellung vorgezeichnet.

1. Man neutralisirt eine möglichst säurearme Lösung und verdünnt dieselbe darnach mit Wasser, wodurch die Hemialbumose sich in weissen Flocken ausscheidet.

2. Ein anderer Weg besteht darin, dass man die neutralisirte Lösung einer reinen Säurehemialbumose nach starkem Einengen der Dialyse unterzieht.

Der Vorgang beruht auch hiebei auf der Verminderung des absoluten Salzgehaltes der Lösung theils durch Diffussion, theils durch Verdünnung. Die Hemialbumose scheidet sich als mächtige braune Schichte von geléeartiger Consistenz am Boden des Dialysators ab und ist bequem zu gewinnen; dabei ist die Ausbeute eine bessere als beim erstgenannten Verfahren, weil eben ein grosser Theil des Salzes gänzlich aus der Lösung entfernt wird.

3. Die genau neutralisirte Lösung einer reinen Salzsäurehemialbumose wird mit NaCl gesättigt.

Schon früheren Beobachtern, wie Pekelharing, war es bekannt, dass aus einer solchen neutralen Lösung nicht blos durch Säure und Kochsalz, sondern auch durch letzteres allein eine, wenn auch weniger vollständige Ausscheidung zu bewirken ist.

Dieser stark salzhaltige Niederschlag kann nun in verschiedener Weise weiter verarbeitet werden.

Entweder man bringt die wässerige Lösung in den Dialysator, oder man presst den Niederschlag gut ab, überschichtet ihn im Cylinder mit Wasser, welches nach 24 Stunden abgehoben

wird, worauf der honigartige Rückstand mit Wasser geschüttelt wird; die Hemialbumose fällt in weissen Flocken aus. Oder man bringt den Niederschlag ohne ihn zu lösen in den Dialysator; nach wenigen Stunden ist soviel Wasser in die Zelle getreten, dass eine sehr concentrirte, syrupöse Lösung entstanden ist, die sich rasch, etwa nach 24 Stunden, in einen massenhaften braunen Niederschlag und eine klare Flüssigkeit geschieden hat.

Man erspart bei allen diesen Proceduren an Zeit und Arbeit, wenn man Sorge trägt, dass der Kochsalzgehalt der zu verwendenden Lösungen, respective der Niederschläge ein möglichst geringer ist.

Zur Ausfällung mit NaCl wird also die zur Sättigung nöthige Menge annähernd in Substanz eingetragen und der Rest in concentrirter Lösung beigefügt.

In allen Fällen bleibt neben dem Niederschlag noch eine Lösung, die, falls durch Verdünnen mit Wasser gefällt wurde, einzuengen ist.

Prüft man die Reaction einer solchen, gleichviel auf welche Weise erhaltenen Lösung, so wird man fast stets eine Abweichung von der neutralen Reaction constatiren können, auch wenn man glaubte die ursprüngliche Lösung genau neutralisirt zu haben.

Das Neutralisiren etwas grösserer Mengen derartiger Lösungen, zumal von höherer Concentration ist eben niemals so sicher zu bewerkstelligen, dass nicht doch solche Abweichungen blieben, die auf die Beschaffenheit sowohl des Niederschlages als der zurückbleibenden Lösung von wesentlichem Einfluss sind.

Nach geschehener Ausfällung eines grossen Theiles der Hemialbumose, welche die Reaction durch ihre Anwesenheit zu verdecken im Stande war, wird in der zurückgebliebenen, an Hemialbumose ärmeren Lösung die wahre Reaction hervortreten, eventuell durch Einengen vollständig deutlich zu machen sein, die Menge der Hemialbumose aber, die sich der Ausfällung entzogen hat, wird um so grösser sein, je mehr die Reaction von der neutralen abwich.

Aber nicht blos auf die Beschaffenheit der restirenden Lösung macht sich der Einfluss der Reaction geltend, sondern auch auf diejenige des Niederschlages, welcher unter diesen Umständen niemals eine reine Hemialbumose darstellt, vielmehr stets einen

Antheil von Säure oder Alkali zurückhält und zwar mit solcher Hartnäckigkeit, dass er durch Waschen mit Wasser davon nicht vollständig zu befreien ist. Diese Zähigkeit, mit der gewisse Reste von Säure, respective Alkali von dem Niederschlag festgehalten werden, erinnert an das Verhalten mancher Gewebe zu gewissen Lösungen, beziehungsweise den darin enthaltenen Stoffen, überhaupt an mancherlei Erscheinungen, die man als Flächenwirkungen zu bezeichnen pflegt.

In den meisten Fällen fällt der Fehler beim Neutralisiren auf Seite der Alkalescenz, so dass nach Abscheidung des Niederschlages die verbliebene Lösung alkalisch reagirt und der Niederschlag selbst grössere oder geringere Reste von Alkali zurückhält.

Um nun eingehend den Einfluss von Säure, Alkali und Kochsalz bei der Darstellung der reinen Hemialbumose zu verfolgen und ein Urtheil über die schliesslich zur Elementaranalyse verwendeten Präparate zu ermöglichen, wurde folgender Gang der Untersuchung eingeschlagen.

Eine durch wiederholte Fällung mittelst Kochsalz und Salzsäure gereinigte, stark eingeengte Lösung von Salzsäurehemialbumose wurde neutralisirt und in mehrere Dialysatoren vertheilt.

Bald stellt sich eine Trübung ein, die durch minimale Mengen Alkali, durch etwas NaCl oder durch geringen Säurezusatz aufgehellt werden kann, wie bereits Pekelharing angibt. Indem dieser Autor aber auf diese Weise im Dialysatorinhalt die Klärung herbeiführte, oder gar von der entstandenen Trübung abfiltrirte, hat er sich die Darstellung der eigentlichen, der reinen Hemialbumose entgehen lassen.

Nach etwa 2×24 Stunden hat sich der Inhalt der Zellen in eine mächtige braune Schichte *A*, die den Boden bedeckt und eine darüberstehende klare Flüssigkeit *B* geschieden.

Der Niederschlag *A* wurde wiederholt auf dem Wasserbad mit Wasser digerirt; eine Probe der ersten Waschflüssigkeit enthielt nahezu 2 Pct. an organischer Substanz, die folgenden gaben immer weniger Rückstand (hier blos als solcher bestimmt), ohne dass man hätte sagen können, wann die Substanz vollständig durch Wasser erschöpft sei. Dieselbe wurde hierauf mit 5percentiger Kochsalzlösung extrahirt. Die erste Portion nahm

rasch gegen 3 Pct. an organischer Substanz auf, ohne vollständig klar zu sein trotz Filtriren, die zweite gegen 1·5 Pct., die folgenden nur mehr einige pro mille, so dass schliesslich ein ansehnlicher, in NaCl unlöslicher Rest zurückblieb (Hauptmasse). Der erste Salzauszug reagirt deutlich alkalisch; der zweite ebenfalls gerade noch erkennbar, während am dritten und vierten die Entscheidung nicht mehr mit Sicherheit möglich ist.

Offenbar war also der Gehalt an Alkali von Einfluss auf die Menge der in Lösung gegangenen Substanz.

Sämmtliche Salzauszüge wurden vereinigt, die Hauptmasse des NaCl durch 24stündige Dialyse entfernt, darauf eingeengt und nach möglichster Correctur der Abweichung von der neutralen Reaction weiter dialysirt.

Es erfolgte abermals eine reichliche Ausscheidung, die in gleicher Weise behandelt und mit der Hauptmasse vereinigt wurde.

Die wässerigen und salzhaltigen Auszüge dieser letzten Ausscheidung wurden nach Wegdialysiren der Hauptmenge des NaCl stark eingeengt, und in den Dialysator zurückgebracht.

Die Ausscheidung aus der jetzt sehr kochsalzarmen Lösung war sehr gering und erfolgte sehr träge, eine weitere Fortsetzung der Dialyse erschien nicht mehr gerathen, wesshalb die trübe Flüssigkeit durch Essigsäure geklärt und aus dieser Lösung auf die beschriebene Art eine Essigsäurehemialbumose dargestellt wurde, welche in keinem Punkte von den früher angeführten derartigen Präparaten abwich.

Der gesammte mit Wasser und Salzlösung extrahirte Rückstand *A* wurde durch Waschen mit Wasser vom anhaftenden Salz befreit, der letzte 0·5 Liter betragende Aufguss, mit dem die Masse mehrere Stunden erwärmt worden war, filtrirt und dessen Trockenrückstand nebst Aschegehalt bestimmt.

Der Rückstand bei 105—110° C. betrug 1·45 Grm., die Asche dieses 0.0085 Grm. (= 0·6 Pct.) darunter 0·0055 unlösliche Bestandtheile (= 0·4 Pct.)

Dieses Resultat gestattet ohne Zweifel die Annahme, dass der mit Wasser und Salzlösung extrahirte Rückstand *A* in diesen beiden Medien unlöslich ist und die sehr geringe Menge, die bei langem Digeriren mit Wasser schliesslich in dieses übergegangen

war, ihre Lösung den vorhandenen Aschenbestandtheile verdankte.

Dass diese in NaCl und in Wasser unlösliche Substanz nicht aus unverändertem Eiweis besteht, dagegen spricht schon die ganze Art ihrer Gewinnung aus Lösungen, die wiederholt durch Säure und Kochsalz ausgefällt und stark salzhaltig erwärmt waren, dagegen spricht die Massenhaftigkeit seiner Bildung; und wenn trotzdem noch ein Zweifel bliebe, so wird er durch den Erfolg der Kühne'schen Reaction widerlegt. Diese Substanz löst sich vollständig beim Erwärmen in verdünnter Salpetersäure und zwar mit intensiv gelber Farbe, scheidet sich aber beim Abkühlen der Lösung wieder zum Theil aus, um bei wiederholtem Erwärmen abermals in Lösung zu gehen u. s. f.

In anderen Mineralsäuren, in Essigsäure, ebenso wie in Alkalien ist die Lösung eine definitive.

Eine etwas grösse Menge eines solchen Präparates wurde in in stark verdünnter Salzsäure gelöst, die Lösung neutralisirt und nun im Weiteren genau der eben beschriebene Gang eingehalten.

Das Resultat war im Wesentlichen das gleiche; auch jetzt trat wieder im Dialysator die Scheidung in den braunen, geléeartigen Satz und eine darüber stehende schwach alkalische Lösung ein; erstere lieferte wieder schwach alkalisch reagirende Salzauszüge und eine kleine Menge in Wasser und in Salzlösung unlöslicher Substanz.

Differenzen ergaben sich bei derartigen Versuchen nur in dem Masse als zufällig grössere oder geringere Abweichungen von der neutralen Reaction stattfinden; je vollkommener diese erreicht wird um so reichlicher und rascher fällt der erste Niederschlag und die Ausbeute an der in NaCl-Lösung und Wasser unlöslichen reinen Hemialbumose aus.

Die braune Farbe derselben kann nicht als Beimengung einer färbenden Substanz betrachtet werden, sondern als optische Eigenschaft der im festen Zustand ausgeschiedenen compacten Substanz, indem es ein Leichtes ist, aus der neutralisirten Lösung derselben durch Verdünnen mit Wasser jederzeit eine Ausscheidung in rein weissen Flocken zu erzielen, die dann beim Erwärmen oder Trocknen wieder die frühere braune, spröde Masse bilden.

Die salzsaure oder essigsaure Lösung derselben verhält sich gegen NaCl, gegen Metallsalze und bei der Dialyse genau so wie die oben beschriebenen Lösungen von Säurehemialbumosen, welche sie thatsächlich auch vorstellt.

Es bleibt jetzt die nähere Untersuchung der im Dialysator über dem Niederschlag *A* klar gebliebenen Lösung *B*, mit welcher auch die ersten Wasserauszüge aus dem Niederschlage nachdem sie filtrirt und eingeengt waren, vereinigt wurden. Es wird sich dabei zeigen, dass auch die Lösung *B* nichts als Hemialbumose enthielt.

Dieselbe wurde in den Dialysator zurückgebracht, an dessen Boden sich nach 24 Stunden ein sehr geringer Belag vorfand.

Die Dialyse wurde im Ganzen fast 7×24 Stunden bei starker Winterkälte unterhalten; trotz dieser langen Dauer aber und trotz mehrmaligem Wechsel der Membran trat jetzt ausser einem kaum nennenswerthen schmierigen Belag keine Ausscheidung mehr ein; die Flüssigkeit blieb klar und zeigte deutlich alkalische Reaction.

10 CC. lieferten an Trockenrückstand bei 105—110° C. = 1.66 Grm.

Dieser enthielt in Wasser unlösl. Bestandtheile = 0·0070 Grm.
„ „ „ „ lösliche „ = 0·0216 „
An Gesammtasche somit ..... 0·0286 Grm.

Unter den in Wasser löslichen Theilen wurde das NaCl durch Fällung als AgCl zu 0·0073 bestimmt; die Differenz von 0.0143 Grm. als Na_2CO_3 (= 0·0108 NaOH) angenommen.

20 CC. erforderten im Mittel von drei Titrirungen 2·8 CC. Salzsäure (1 CC. = 0·01088 NaOH) entsprechend 0·03 NaOH.

Das Mittel des aus der Differenz der gewogenen Bestandtheile berechneten und des durch Titriren bestimmten Alkaligehaltes in 100 CC. der Lösung betrug somit 0.13 Grm. NaOH.

Diese Bestimmung zeigt, welche geringen Mengen von Alkali (etwa 0·8 Pct. der Hemialb.) in Verbindung mit NaCl (0·073 : 100 CC.) genügen, um eine concentrirte, klare Lösung von Hemialbumose zu vermitteln.

Jedoch nähert sich dieser Gehalt bereits der Grenze, indem beim Verdünnen der Lösung sich bald eine definitive Trübung einstellt. Erwärmt man eine solche Probe, kurz ehe die zur

definitiven Trübung nöthige Menge Wasser zugesetzt ist auf 40—50° C., so tritt dieselbe schon jetzt ein, um dann bei Steigerung der Temperatur, ebenso wie beim Wiederabkühlen der Lösung der früheren Klarheit Platz zu machen. Da eine noch länger fortgesetzte Benützung dieser alkalischen Lösung nicht rathsam schien, so wurde der Rest auf die schon beschriebene Weise in eine Essigsäurehemialbumose verwandelt. Eine dreipercentige Lösung dieser zeigte sich in jeder Hinsicht mit den früher angeführten Präparaten übereinstimmend; es war eine Säurehemialbumose mit 4·8 Pct. Essigsäure; ihre dreipercentige Lösung zeigte im Wild'schen Apparat eine Ablenkung von 3·95°, woraus $(\alpha)j = 69°$ berechnet wird.

Um aber noch weiteres Material zu gewinnen, an welchem die Unterschiede im Verhalten der im Dialysator zurückbleibenden Lösung gegenüber dem Niederschlag verfolgt werden könnten, wurde eine neue Lösung bereitet, die bereits vor dem Neutralisiren mehrere Tage der Dialyse unterzogen worden war, nachdem sich gezeigt hatte, dass ohne dieses immer eine grössere Menge unlöslicher Aschenbestandtheile zurückblieb.

In der hierauf neutralisirten und durch $2^1/_2 \times 24$ Stunden dialysirten Lösung trat wie früher wieder die Scheidung in den Niederschlag und die klare, schwach alkalisch reagirende Lösung ein. Beide wurden getrennt und die Lösung nach Correctur der Abweichung von der neutralen Reaction abermals für 3×24 Stunden in den Dialysator gebracht.

Sie lieferte wieder ein reichliches Präcipitat nebst einer kaum mehr alkalisch reagirenden, sicher nicht saueren Lösung. Diese Lösung, noch 2×24 Stunden dialysirt, schied jetzt fast nichts mehr aus, zeigte eine leichte, staubartige Trübung wurde aber noch, wie an einer Probe gefunden wurde, durch Wasser in geringer Menge gefällt.

Ohne Zweifel war jetzt der Widerstand der Membran zu gross, um den geringen Salzgehalt der Lösung noch weiter herabzumindern und dadurch eine weitere Auscheidung herbeizuführen.

Die ganze Lösung wurde eingeengt und durch Alkohol gefällt, um zur Elementaranalyse verwendet zu werden. (Präparat III).

Verhalten der Hemialbumose zu Alkalien.

Aus diesen bei der Darstellung sich ergebenden Beobachtungen geht zunächst hervor, dass derselben die gleiche Neigung zukommt, sich mit Alkalien zu verbinden, wie ich früher für die Säuren nachgewiesen habe, und dass bei irgend einer Art der Ausfällung aus ihren Lösungen, bei Gegenwart von Alkali ein Theil dieses vom Niederschlag mitgenommen wird.

Man kann, um dies experimentell zu verfolgen, denselben Versuch benützen, der die ähnlichen Beziehungen der Hemialbumose zu Säuren darlegte, indem man eine sorgfältig neutralisirte Lösung derselben mit einer bestimmten Menge Alkali versetzt und durch NaCl die Fällung bewirkt: ein Theil des Alkali wird im Filtrat fehlen und dafür in der Lösung des Niederschlages aufzufinden sein.

Auch bei der Dialyse ist diese grosse Neigung der Hemialbumose, eine gewisse Menge Alkali hartnäckig festzuhalten, sehr auffallend, ja es scheint, dass dieselbe sogar diejenige zur Verbindung mit Säuren noch übertrifft, da selbst das Doppelte der Zeit, welche bei der Dialyse in einer saueren Lösung eine Trübung zu Stande bringt, eine alkalische klar lässt, selbst wenn die Alkalimenge dem betreffenden Säuregehalt kaum äquivalent ist.

In den schwach alkalischen oder neutralen Lösungen bleibt nach der Dialyse gewöhnlich eine etwas grössere Menge in Wasser unlöslicher Aschebestandtheile zurück, wesshalb es sich für künftige Darstellungen empfehlen würde, diese Lösungen stets zuerst als sauere einige Zeit zu dialysiren.

Solche alkalische Lösungen haben ausserdem den saueren gegenüber noch einen anderen, schwerer wiegenden Übelstand, nämlich den einer viel grösseren Zersetzlichkeit.

Während concentrirte, sauere Lösungen sich wenigstens bei Winterkälte mehrere Wochen unverändert erhalten und selbst nach Ausbildung einer dichten Schimmeldecke, keinerlei Zeichen einer tieferen Zersetzung bieten, findet man schon nach viel kürzerer Zeit, dass solche alkalische Lösungen, obwohl noch vollständig klar und obwohl weder durch den Geruch, noch mit dem Mikroskop, irgend welche Zeichen von Fäulniss zu erkennen sind, dennoch, auf dem Wasserbad erwärmt, Ammoniak entwickeln.

Deshalb wurden auch alle zu den hier mitgetheilten Versuchen verwendete derartige Lösungen vorher in dieser Richtung geprüft.

Leider bietet sich nicht wie bei den Säurehemialbumosen ein so bequemer Weg, um solche Alkaliverbindungen auch nur mit annähernd constantem Gehalt darzustellen, ein Übelstand, der in dem Gegensatz begründet ist, in dem die Wirkung der Alkalien zu dem von Säuren beim Zusammentreffen mit NaCl in Lösungen der Hemialbumose steht.

Während Säure und Kochsalz sich in ihrer lösenden Wirkung auf Hemialbumose gegenseitig stören, in ihrer fällenden dagegen unterstützen, findet hier das Gegentheil statt, indem Alkali und NaCl sich bei der Lösung ergänzen, während die Fällung mittelst NaCl durch die Gegenwart von Alkali wesentlich beeinträchtigt, wenn auch nicht verhindert wird.

Eine zehnpercentige Kochsalzlösung nimmt von einer Säurehemialbumose ebenso wie von reiner Hemialbumose so gut wie nichts auf; eine alkalihaltige dagegen wird hiedurch unschwer in Lösung gebracht. Auf dieser Ergänzung von NaCl und Alkali bei der Lösung von Hemialbumose beruht auch die oben angeführte Reinigung derselben nach ihrer auf irgend eine Weise bewirkten Ausfällung.

Die Doppelwirkung des NaCl als Lösungs- und Fällungsmittel äussert sich aber auch an den Lösungen der Alkalihemialbumose, nur ist die zur Fällung einer alkalischen Lösung nöthige Menge erheblich grösser als die für eine neutrale erforderliche.

Auch hier begegnet man ferner wieder dem verschiedenen Verhalten der einmal ausgeschiedenen und der in Lösung befindlichen Hemialbumose respective ihrer Verbindungen. Wird von zwei gleichen Portionen einer neutralen Lösung, die eine mit einer gewissen Menge Alkali und sodann beide gleichmässig mit Kochsalz in gesättigter Lösung versetzt, so entsteht in der neutralen Probe bereits eine starke Fällung, während die alkalische noch vollkommen klar, obwohl stark opalescirend ist; fügt man jetzt zu der trüben Probe die gleiche Menge Alkali, so wird hiedurch, ja selbst durch ein Mehrfaches dieser Menge, die Trübung nicht aufgehellt; — ob dieselbe jetzt durch Erwärmen aufgehellt werden kann, dies hängt von dem Verhältniss der

einzelnen Bestandtheile, vorwiegend von der Menge des NaCl ab. Was hier ausfiel, ist eine alkalihaltige Hemialbumose. Der Gehalt an Alkali ist ein wechselnder, die Fällung durch NaCl kann in der Lösung eines solchen Niederschlages beliebig oft wiederholt werden, stets bleibt derselbe stark alkalisch.

Mit Erhöhung des Salzgehaltes einer alkalischen Lösung der Hemialbumose beobachtet man nun ähnliche Erscheinungen wie dieselben früher bei den säurehaltigen erwähnt wurden; die Lösung wird zunehmend opalescent; alsdann stellt sich jene Trübung durch gelinde Wärme ein und schliesslich eine directe Fällung.

Die Erscheinungen bieten jedoch bei diesen alkalihältigen Lösungen gewisse Unterschiede dar, welche eben in den verschiedenen Wechselbeziehungen zwischen Alkali und Kochsalz gegenüber dem von Säure und Salz begründet sind.

In allen Lösungen der Hemialbumose bewirkt der als Fällungsmittel wirkende Factor — sei dies Kochsalz oder Säure oder Wasser — schon weit vor jener Grenze, wo eine definitive Ausscheidung erfolgt, eine solche von vorübergehendem Bestand, indem jeder Tropfen des Fällungsmittels in seiner unmittelbaren Umgebung eine Trübung erzeugt.

Je weniger günstig nun bei fortgesetztem Zusatz die Mischungsverhältnisse einer solchen Lösung werden, um so schwieriger erfolgt die Wiederauflösung des einmal Ausgeschiedenen; es bedarf hiezu schliesslich der unterstützenden Einwirkung der Wärme. Während dieser Einfluss beim Zusammenwirken von Säure und Salzen ein vorübergehender ist, kann derselbe bei Gegenwart von Alkali eine bleibende Klärung herbeiführen.

Während ferner im Vorhergehenden solche Mischungsverhältnisse von Lösungen erwähnt wurden, bei welchen jene prodromale Trübung durch gelinde Wärme unmittelbar in die definitive übergeht, die letztere einleitet, wird dieselbe bei alkalihältigen Lösungen sowohl durch Temperaturerhöhung wie durch Abkühlen wieder zum Verschwinden gebracht. Das Eintreten dieser Erscheinung, sowie die Temperaturgrade, bei welchen sie erfolgt, sind auch hier wieder abhängig von den Mengenverhältnissen der drei Bestandtheile: Hemialbumose, Salz und Alkali.

Ein Beispiel sei hier angeführt.

Die Concentration der benützten Lösung wurde durch mehrere Einzelbestimmungen im Mittel festgestellt, sie betrug in 100 CC. = 19 Hemialb. + 13 NaCl + 0·065 NaOH. Diese Lösung stammte von einem Niederschlag, der durch viermalige Fällung mit überschüssigem NaCl aus scheinbar neutralisirter Lösung gewonnen war. Der abgepresste Niederschlag war in Wasser gelöst und die Lösung soweit eingeengt worden, dass sie beim Erkalten gerade noch klar blieb. Dieselbe war bei durchfallendem Licht vollkommen klar, bei auffallendem aber opalescirend; auf weniger als 30° C. erwärmt ward die Flüssigkeit dick trübe, um gegen 70° C., ebenso beim Abkühlen, wieder klar zu werden wie vordem.

Damit die Trübung durch gelinde Wärme ausbleibt, muss die Lösung mit Wasser verdünnt werden, und zwar ist dies der Fall bei einem Verhältniss von:

100 CC: 14·4 Hemialb. + 10·5 NaCl + 0·05 NaOH.

Wird hierauf durch Zusatz von Salzlösung mit 26·4 NaCl auf 100 CC. wieder der frühere Gehalt an NaCl hergestellt, so beobachtet man den Eintritt der Trübung wieder, doch erst bei 40° C. Das jetzige Verhältniss der Bestandtheile ist:

100 CC.: 12·3 Hemialb. + 13 NaCl + 0·042 NaOH.

Wird der Kochsalzgehalt weiter erhöht bis einem Verhältniss von:

100 CC.: 10 Hemialb. + 15·5 NaCl + 0·034 NaOH

so ist die Flüssigkeit auch abgekühlt leicht trübe, zeigt aber schon unter 35° C. starke Zunnahme der Trübung. Fortgesetzte Erhöhung des Salzgehaltes bewirkt trotz Abnahme des Gehaltes an Hemialbumose, zunehmende Fällung. Wird die ursprüngliche Lösung, ohne erst mit Wasser zu verdünnen, sogleich mit der concentrirten Salzlösung versetzt, so erfolgt die Trübung (ohne Erwärmen) bei einem Mischungsverhältniss von:

100 CC.: 17 Hemialb. + 14·5 NaCl + 0·05 NaOH.

Kurz zuvor, bei einem Verhältniss von

100 CC.: 17·3 Hemialb. + 14·2 NaCl + 0·05 NaOH

war die Lösung noch klar, trübte sich aber sofort intensiv bei kaum 30° C.

Bei der folgenden Übersicht sind die Mischungsverhältnisse wie bisher für 100 CC. angegeben.

Nr.	Hemialb.	NaCl	NaOH	heiss	kalt	Trübung bei gelinder Wärme
1	19	13	0·065	—	—	30° C.
2	14·4	10·5	0·05	—	—	—
3	12·3	13	0·042	—	—	40°
4	10	15·5	0·034	(+)	(+)	35°
5	17·3	14·2	0·05	—	—	30°
6	17	14·5	0·05	+	+	

Aus diesen Versuchen geht somit hervor, dass bei Anwesenheit von 0·065 NaOH : 100 CC. und 14·2 NaCl noch über 17 Grm. Hemialbumose in Lösung bestehen können; sodann, dass die „Coagulation“ durch gelinde Wärme in solchen stark salzhaltigen, zugleich schwach alkalischen Lösungen bei jenem Zustand derselben eintritt, welcher das Vorstadium der definitiven Fällung bildet, und zwar bei um so niedrigerer Temperatur, je grösser die Annäherung an jene; endlich dass beide Erscheinungen, die definitive Trübung und die prodromale, vorwiegend vom Gehalte der Lösung an NaCl, zum geringeren Theil von demjenigen an Hemialbumose abhängen.

Das Auftreten und die Bedingungen sind also hier die gleichen, wie bei den säurehaltigen Lösungen; gerade bei diesen alkalischen, sowohl in der Kälte als bei höherer Temperatur klar bleibenden Lösungen ist diese Erscheinung der „Coagulation“ besonders charakteristisch, sie repräsentirt einen ganz wesentlichen Unterschied im Verhalten der Hemialbumose gegenüber dem Pepton.

Während bei den bisher erwähnten Fällen die Mischungsverhältnisse der alkalischen Lösungen sich in der Nähe der

Fällungsgrenze durch Kochsalzüberschuss bewegten, wiederholen sich, ganz analog dem Verhalten saurer Lösungen, dieselben Erscheinungen und zwar immer auf Grund derselben Bedingungen, an Lösungen mit knapp ausreichendem Gehalt an Lösungsmittel. Solche Lösungen werden je nach dem Gehalt an letzterem durch Verdünnen mit Wasser gefällt; dabei kann die erstentstandene Trübung, wenn die Verdünnung eine gewisse niedere Grenze nicht überschritten hatte, durch Erwärmen noch aufgehellt werden; auch hier geht der definitiven Trübung wieder jener Zustand vorher, welcher die „Coagulation" durch gelinde Wärme veranlasst.

Verhalten der reinen Hemialbumose zu NaCl.

Die wichtigste hierher gehörige Eigenschaft der Hemialbumose, das verschiedene Verhalten der ausgeschiedenen und der in Lösung befindlichen zu NaCl, wurde bereits oben erwähnt; es kann um so weniger befremden, als im Verlauf dieser Untersuchungen sich wiederholt Gelegenheit fand, diese Eigenthümlichkeit auch bei den Verbindungen der Hemialbumose mit Säuren und Alkalien unter verschiedeneu Umständen hervorzuheben.

Über die thatsächliche Löslichkeit der Hemialbumose in NaCl lassen die Beobachtungen beim Neutralisiren keinen Zweifel; diese Löslichkeit ist eine sehr bedeutende.

Das Mischungsverhältniss, wie es in den angezogenen Versuchen nach vollendeter Neutralisation bestand, war:

100 CC.: 14·7 Hemialb. + 0·86 NaCl.

Hiedurch wird aber noch nicht das Maximum der Löslichkeit in NaCl ausgedrückt; denn wird statt der damals verwendeten Lauge eine solche von doppelter Stärke (1 CC.=0·02176 NaOH) benützt, so entsteht folgendes Endverhältniss:

100 CC.: 20 Hemialb. + 1·06 NaCl.

Auch diese Lösung ist bei jeder Temperatur klar.

Zur Ermittlung des Einflusses, den die Abnahme des absoluten Salzgehaltes hat, wurde die erstangeführte Lösung (mit 14·7 Hem.) mit Wasser versetzt. Jeder Tropfen erzeugt in seiner Umgebung

eine Trübung, die beim Umschütten anfangs rasch, später zögernd wieder verschwindet. Bei einem Mischungsverhältniss von

100 CC. : 9 Hemialb. + 0·5 NaCl

tritt bei etwa 40° C. deutliche Trübung ein, die weder beim Abkühlen noch bei Kochhitze vollständig verschindet und durch fortgesetzten Wasserzusatz immer beträchtlicher wird.

Um diese Trübung durch Kochsalzzusatz zum Verschwinden zu bringen, genügt es jetzt nicht, diesen auf die im erstangeführten Beispiel bestandene Höhe von etwa 1 Pct. der Lösung zu bringen, dieselbe muss vielmehr beträchtlich überschritten werden und auch dann tritt die lösende Wirkung nur ein, so lange die Ausscheidung noch in Form einer gleichmässigen zarten Trübung besteht; sie versagt aber, wenn der Niederschlag einmal in compacter Masse erfolgt ist, wie es zumal durch Erwärmen geschieht.

Um ferner die Wirkung steigenden Salzgehaltes zu verfolgen, wurde zu der gleichen neutralisirten Lösung von einer Salzlösung mit 26·4 Grm. in 100 CC. zugesetzt.

Bei einem Mischungsverhältniss von

100 CC. : 13 Hemialb. + 10 NaCl

ist die Lösung noch bei jeder Temperatur klar, obwohl stark opalescirend: bei einem Verhältniss von

100 CC. : 12 Hemialb. + 11 NaCl

tritt beim Erwärmen auf 40° C. die Trübung ein, die beim Kochen nicht vollständig verschwindet und jetzt auch beim Wiederabkühlen bleibt.

Wird ohne zu Erwärmen mit dem Zusatz der Salzlösung fortgefahren, nachdem vorher der Salzgehalt durch festes NaCl auf 10 Pct. der Lösung gebracht war, um grössere Verdünnung zu vermeiden, so zeigt sich die definitive Trübung bei

100 CC. : 10·6 Hemialb. + 14·8 NaCl.

Die vorläufige Trübung sowohl wie die bleibende treten also hier viel früher ein als bei Anwesenheit von Alkali. Fortgesetzter Zusatz von NaCl bewirkt zunehmende Fällung, doch ist selbst bei Sättigung mit NaCl die Ausfällung eine sehr unvollständige.

Sämmtliche der hier angeführten Zahlen sind aus Versuchen mit mittleren Werthen abgeleitet, da sowohl in Bezug auf den Gehalt an Hemialbumose, wie den an NaCl Abweichungen von mehreren Percenten bei den einzelnen Versuchen vorkamen, die ich auf die Schwierigkeit einer absolut genauen Neutralisation beziehen möchte.

Um die Verhältnisse an einer mit NaCl gesättigten Lösung zu untersuchen, wurde die Lösung einer reinen Salzsäurehemialbumose neutralisirt und durch überschüssiges NaCl in Substanz gefällt, der Niederschlag in Wasser gelöst und nach Correctur der etwaigen Abweichung von der neutralen Reaction, abermals auf diese Weise gefällt. Das Filtrat stellte die benützte Lösung dar.

In einem aliquoten Theile derselben wurde der Trockenrückstand bei 110° und von diesem durch Verkohlen etc. der Gehalt an Salz und organischer Substanz (Hemialb.) bestimmt. In vier verschiedenen derartigen Lösungen erreichte der Kochsalzgehalt die Höhe von 30·8 Grm. (zugleich als AgCl bestimmt) bis 32·2 Grm. (als Rückstand des Wasserauszuges bestimmt) für 100 CC. Die Anwesenheit der Hemialbumose begünstigt also in hohem Grade die Löslichkeit des NaCl.

Der Gehalt an Hemialbumose schwankte zwischen 1·3 bis 2·8 in 100 CC.

An allen diesen Lösungen war keinerlei Abweichung von der neutralen Reaction erkennbar, obwohl bei dem geringen Gehalt an Hemialbumose der verdeckende Einfluss dieser wegfiel. Desshalb möchte ich die Schwankungen im Gehalte der verschiedenen Lösungen nicht auf geringe, etwa der Beachtung entgangene Abweichungen der Reaction zurückführen. Alle diese Lösungen trüben sich bei 30 bis 40° C., verlieren aber diese Eigenschaft durch Verdünnen mit Wasser noch ehe der Salzgehalt unter 28 : 100 herabgesunken; ebenso durch Zusatz einer gnwissen Menge Alkali.

Die Ausfällung der Hemialbumose aus neutraler Lösung ist also eine weit unvollständigere als durch Säure und Kochsalz, der nicht ausgefällte Antheil unterscheidet sich aber in nichts von dem ausgefällten; durch Zusatz von Säure wird derselbe als Säureverbindung ausgeschieden, die sich in allen Stücken genau so verhält, wie die aus dem Kochsalzniederschlag oder auf

irgend eine Weise gewonnene. Sämmtliche bisher erwähnte, durch Kochsalz vermittelte Lösungen zeichnen sich durch eine je nach dem Salzgehalt wechselnde Opalescenz aus und keine derselben konnte ich zur polarimetrischen Untersuchung brauchbar finden, so dass man gerade bei diesen Lösungen an die von Brücke, von A. Schmidt und neuerdings von Poehl[1] und von Kieseritzky[2] für gewisse Eiweisslösungen vertretene Ansicht erinnert wird, wonach es sich hier um keine echten Lösungen, sondern um Quellungszustände des Eiweisses handelt.

Verhalten der reinen Hemialbumose zu Metallsalzen.

Da eine wässerige Lösung der Hemialbumose nicht existirt und nicht herzustellen ist, so kann es sich nur um das Verhalten von Metallsalzlösungen zu den sauren, alkalischen oder durch NaCl vermittelten Lösungen handeln.

Am reinsten werden die Verhältnisse an einer möglichst salzarmen Lösung sich darbieten, wie sie durch Neutralisiren der Lösung einer reinen Salzsäurehemialbumose erhalten wird. In einer solchen Lösung erzeugen dann Kupfer-, Blei- und Silbersalze Niederschläge, die sich durch Erwärmen und selbst bei Siedhitze nicht auflösen. Der gleiche Erfolg wird natürlich auch dadurch erreicht, dass eine saure oder eine alkalische Lösung erst nach Zusatz des Fällungsmittels neutralisirt wird; dabei beobachtet man alsdann, dass die vor vollendeter Neutralisation entstandenen Niederschläge sich durch Erwärmen lösen oder wenigstens theilweise verschwinden, beim Abkühlen wieder erscheinen.

Wird von einem solchen Niederschlag die überschüssige Lösung abgegossen und derselbe mit Wasser gewaschen, so findet man, dass derselbe in Wasser jeglicher Temperatur unlöslich ist.

Geringe Mengen von Säure, ebenso wie von Alkali bringen aber sowohl die Kupfer- als die Blei- und Silberniederschläge sofort in Lösung. Nur die Salpetersäure macht eine Ausnahme, indem schon eine geringe Menge davon in derartigen Lösungen augenblicklich starke Niederschläge erzeugt.

---

[1] Inaug. Dissert. der Univers. Dorpat. 1882.

[2] Inaug. Dissert. der Univers. Dorpat. 1882.

Ist die Menge von Säure oder Alkali nicht ausreichend, um ohne Weiteres die Lösung herbei zu führen, so tritt diese während des Erwärmens ein, worauf beim Abkühlen wieder ein Theil ausgeschieden wird.

Elementaranalysen der reinen Hemialbumose.

Präparat I.

Dasselbe war eine in Wasser und Salzlösung unlösliche Hemialbumose.

1. 1·447 Grm. bei 105—110° getrocknet, gab an Asche 0·015 Grm. (=1·03 Pct.), darunter 0·013 in Wasser unlösliche Bestandtheile, hauptsächlich aus Fe, Ca und reichlich PO_4H_3 bestehend.

2. 1·082 Grm. gaben =0·0085 Grm. fast nur in Wasser unlösliche Aschenbestandtheile (=0·8 Pct.).

Der Aschegehalt betrug hienach im Mittel 0·9 Pct.

3. 0·273 aschefreie Substanz gaben 0·5236 Grm.
CO_2 = 0·1428 C ..... = 52·3 Pct.
und 0·1639 H_2O = 0·01821 H ..... = 6·67 „

4. 0·346 Grm. reiner Substanz gaben 0·664 Grm.
CO_2 = 0·1816 C ..... = 52·5 „
und 0·2113 Grm. H_2O = 0·02347 Grm. H ..... = 6·8 „

5. 0·3204 Grm. reiner Substanz gaben
0·6118 Grm. CO_2 = 0·16685 C ..... = 52·14 „
und 0·1975 Grm. H_2O = 0·022 H ..... = 6·9 „

6. 0·6236 Grm. gaben 0·1113 Grm. N ..... = 17·8 „

7. 0·3667 Grm. gaben 0·06561 Grm. N ..... = 17·9 „

8. 1·134 Grm. gaben 0·109 $BaSO_4$ ..... = 1·31% S.

Präparat II.

Ebenfalls eine in Wasser und Salzlösung unlösliche Hemialbumose; bei 105—110° C. auf constantes Gewicht gebracht.

1. 1·605 Grm. gaben 0·0193 Grm. Gesammtasche (=1·2 Pct.) mit 0·0137 Grm. (=0·85 Pct.) in Wasser unlösliche Antheile.

2. 1·158 Grm. gaben 0·0093 Grm. Gesammtasche (=0·8 Pct.) mit 0·008 Grm. unlösliche Asche (=0·7 Pct.).

Die Substanz enthielt also im Mittel = 1 Pct. Asche, welche bei der Berechnung in Abzug gebracht wurde.

3. 0·2952 Grm. gaben 0·5678 Grm. CO_2 =
=0·15485 C = 52·45 Pct.
und 0·1840 Grm. H_2O = 0·0204 H..... = 6·85 „
4. 0·306 Grm. gaben 0·5814 Grm. CO_2 =
=0·15856 C = 52·30 „
und 0·1863 Grm. H_2O = 0·0207 H..... = 6·80 „
5. 0·4124 Grm. gaben 0·07289 Grm. N .... = 17·67 „
6. 0·38465 Grm. gaben 0·0677 Grm. N .... = 17·60 „
7. 0·9335 Grm. gaben 0·0780 Ba SO_4..... = 1·15% S.

Präparat III

stammte aus der oben (Seite 45) erwähnten Lösung, welche nach Abscheidung des Niederschlages im Dialysator zurückgeblieben war.

1. 1·425 Grm. bei 105—110° getrocknet, wie alle diese Präparate, gaben 0·011 Grm. Gesammtasche (= 0·77 Pct.); darunter 0·0035 in Wasser unlösliche Bestandtheile (= 0·24 Pct.).

2. 1·160 Grm. gaben 0·0073 Grm. Gesammtasche (= 0·63 Pct.) mit 0·0023 Grm. in Wasser unlöslichen Bestandtheilen.

Der mittlere Aschegehalt betrug somit 0·7 Pct.; er wurde bei der Berechnung in Abzug gebracht.

3. 0·238 Grm. lieferten 0·4547 Grm. CO_2 =
=0·124 C = 52·4 Pct.
und 0·1440 Grm. H_2O = 0·016 H..... = 6·76 „
4. 0·261 Grm. gaben 0·4995 Grm. CO_2 =
=0·1362 C = 52·2 „
und 0·1613 Grm. H_2O = 0·01793 H..... = 6·87 „
5. 0·3718 Grm. gaben 0·06379 Grm. N .... = 17·16 „
6. 0·1782 Grm. gaben 0·03114 Grm. N .... = 17·50 „
7. 0·1650 Grm. gaben 0·02827 Grm. N .... = 17·23 „

Sämmtliche Verbrennungen wurden im beiderseits offenen Rohr mit Benützung eines Gemisches von Kupferoxyd und Bleichromat, nebst vorgelegter Kupferrolle ausgeführt; der Stickstoff wurde volumetrisch bestimmt, mit dem gleichen Gemisch und Anwendung von Schiff's Apparat.

Zusammenstellung.

	Präparat I (Asche 0·9 Pct.)				Präparat II (Asche 1 Pct.)			Präparat III (Asche 0·7 Pct.)			
	1	2	3	Mittel	1	2	Mittel	1	2	3	Mittel
C	52·3	52·5	52·14	52·31	52·45	52·3	52·38	52·4	52·2	—	52·3
H	6·67	6·8	6·9	6·8	6·85	6·8	6·82	6·76	6·87	—	6·81
N	17·8	17·9	—	17·85	17·67	17·6	17·64	17·16	17·5	17·23	17·3

Das Gesammtmittel dieser drei Präparate ist demnach:

C = **52·3**; H = **6·8**; N = **17·6**; S = **1·23** Pct.

Ehe mir die Beziehungen der Hemialbumose zu Säuren und Alkalien bekannt waren und ehe ich gelernt hatte, dieselbe auf die beschriebene Weise rein darzustellen, habe auch ich Zahlen erhalten, die den von Kühne und Chittenden erhaltenen sich näherten und niedere Werthe für C und N ergaben, unter einander aber ebenfalls erhebliche Differenzen aufwiesen.

Als Fehlerquellen, welche diese niederen Werthe veranlassten, glaube ich nach meinen Erfahrungen annehmen zu müssen:

1. Die Präparate sind säurehältig; diess kann, wie erwähnt, selbst bei der Ausfällung mit Wasser der Fall sein; ebenso bei dem im Dialysator ausgeschiedenen, in Kochsalzlösung nicht oder schwer löslichen Niederschlag.

So hat Herr Jac. G. Otto [1] geradewegs die bekannte Fällung mittelst Säure und NaCl nach mehrmaliger Alkoholfällung zur Verbrennung benützt, also eine Salzsäurchemialbumose mit typischem Gehalt an HCl, wie sich aus den angeführten Eigen-

[1] Zeitschrift für physiol. Chemie von Hoppe-Seyler. „Beiträge zur Kenntniss der Umwandlung von Eiweissstoffen durch Pankreas ferment. (Aus dem physiol. chem. Institut in Strassburg.)

schaften unschwer erkennen und aus seinen Percentzahlen berechnen lässt, analysirt. Auf ähnlichen Fehlern beruhen übrigens auch seine Angaben über das Pepton, zu dessen Darstellung die in letzter Zeit vielgeübte Fällungsreaction mit Phosphorwolframsäure benützt wurde. Ich hoffe, bei einer anderen Gelegenheit an dieser Methode die Kritik üben zu können, welche Herr Otto selbst unterlassen hat. Wie es unter diesen Umständen mit der von diesem Autor angenommenen Hydratation beschaffen ist, bedarf wohl keiner näheren Auseinandersetzung.

2. Die Lösungen sind zwar genau neutralisirt, enthalten aber Natriumacetat.

3. Die betreffenden Präparate sind alkalihaltig in dem Grade, dass die bei der Verbrennung stattfindende Carbonatbildung die Werthe für C herabdrückt; dazu kommt die Möglichkeit einer unter dem Einfluss des Alkali stattgefundenen Zersetzung.

4. Ungenauigkeiten der Aschebestimmung. Diese sind hier nicht ganz gering anzuschlagen bei dem meist geringen Gehalt in der kohlenreichen, schwer zu veraschenden Substanz.

Bei den mannigfachen Fehlerquellen ist es natürlich, dass die Abweichung von dem richtigen Verhältniss im einzelnen Fall keine bedeutende zu sein braucht, dass aber mehrere an sich geringe Fehler bei ihrem Zusammentreffen sich genügend summiren können, um die Percentzahlen wesentlich herabzudrücken.

Die Darstellung eines Präparates, an dem die wahre percentische Zusammensetzung gefunden werden kann, ist durchaus nicht schwierig; dazu bedarf es blos der Lösung einer reinen Salzsäurehemialbumose, die sorgfältig zu neutralisiren ist unter Beachtung der angeführten Eigenthümlichkeiten. Eine minimale Abweichung der Reaction nach Seite der Alkalescenz wird natürlich weniger schaden, als das Zurücklassen eines wenn auch geringen Säuregehaltes. Vergleicht man mit den angeführten Mittelwerthen der Hemialbumose diejenigen für Fibrin (nach Maly [1]):

---

1 Maly. Über die chem. Zusammensetzung u. physiol. Bedeutung der Peptone. Journal f. prakt. Chemie. Bd. 11, p. 97, J. 1875.

	C	H	N
Hemialbumose	52·35	—6·8	—17·75
Fibrin	52·51	—6·98	—17·34 (17·08 bis 17·7)

so ist die Übereinstimmung eine sehr grosse. Die einzige bemerkenswerthe Differenz mit 0·4 Pct. betrifft den Stickstoffgehalt und hiefür nehme ich keinen Anstand die Beschaffenheit der analysirten Fibrinpräparate verantwortlich zu machen. Durch das minutiöse Reinigungsverfahren, dem Maly seine Präparate unterzogen hatte, waren gegenüber den meisten älteren Analysen mit ihrem allzuhohen Kohlenstoff- und zu niederen Stickstoffgehalt, erst die richtigen Werthe festgestellt worden. Die hier angezogene Stickstoffzahl war aber das Mittel aus einer grösseren Reihe von Analysen verschiedener Präparate, darunter auch solche mit etwas zu niederem Gehalt, da offenbar selbst die fortgesetzte Ätherextraction an dem Fibrin mit seinen dichtverfilzten Fasern und seiner grossen Oberfläche fast nothwendig an einzelnen Präparaten Spuren von Fett zurücklassen musste. Dafür spricht auch der etwas höhere Kohlenstoffgehalt und gerade dessen Verhältniss zur Stickstoffdifferenz.

Auch der Schwefelgehalt weist keine wesentliche Differenz auf.

Desshalb trage ich kein Bedenken, **die percentische Zusammensetzung des Fibrins und der Fibrinhemialbumose als vollständig übereinstimmend zu erklären und jede Spaltung des Eiweissmoleküls auszuschliessen.**

Überblickt man die wesentlichen Eigenschaften der Hemialbumose, vor Allem ihre Unlöslichkeit in Wasser, ihre Unlöslichkeit in Kochsalzlösung, ihre „Coagulirbarkeit“ durch Wärme, ihre Fällbarkeit durch Neutralsalze und Säure, sowie durch Metallsalze aus neutraler Lösung, so sieht man von den charakteristischen Eigenthümlichkeiten genuinen Eiweisses keine fehlen. Die Abweichungen im Verhalten von der Muttersubstanz: die relative Löslichkeit in Salzlösung, die leichte Löslichkeit in verdünnten Säuren und Alkalien und die Eigenschaft als Säure-, respective Alkaliverbindungen aus Lösungen ausgefällt zu werden, bilden durchaus keine fundamentale, sondern nur graduelle Unterschiede in Bezug auf Eigenschaften, die unter Umständen an den verschiedensten notorischen Eiweisssubstanzen gefunden werden.

Ist ja doch selbst die Erscheinung der Coagulirbarkeit durch Wärme eine sehr verschiedene.

Die gerade der Hemialbumose gegenüber den genuinen Eiweisskörpern vorwiegend eigenthümlichen innigen Beziehungen zu Säure und Alkali sind ebenfalls in jeder Beziehung nur graduelle. Einige Versuche, die ich in Gemeinschaft mit Herrn Emich angestellt habe und die wir weiter im Auge zu behalten gedenken, haben es uns wahrscheinlich gemacht, dass die Fähigkeit von Eiweiss, bei Berührung mit Alkalien oder Säuren eine gewisse Menge davon rasch aufzunehmen und als Säureverbindung gefällt zu werden, eine sehr allgemeine ist und insbesondere alle jene sauer reagirenden Eiweissmodificationen, wie sie so oft beschrieben wurden, wahrscheinlich sämmtlich solche Säureverbindungen darstellen.

Stellt man diesen Eigenschaften der Hemialbumose diejenigen des Peptons gegenüber — seine absolute Löslichkeit in Wasser und Salzlösungen, seine Nichtfällbarkeit durch Säuren und Salze, das Fehlen jeder Andeutung von Coagulation durch Wärme — so kann über die Stellung der Hemialbumose zum genuinen Eiweiss einerseits, zum Pepton anderseits kein Zweifel obwalten.

Der fundamentale Unterschied beginnt eben erst beim Pepton; aber auch dieses ist noch Eiweiss und zwar mit ungespaltenem Molekül, nicht blos seiner percentischen Zusammensetzung, sondern auch seiner physiologischen Bedeutung nach.

Resumé.

1. Die Hemialbumose ist ein einheitlicher Körper.

2. Dieselbe ist in Wasser irgend welcher Temperatur ebenso wenig löslich als coagulirtes Eiweiss.

3. Dieselbe ist, einmal im reinen Zustand ausgeschieden, auch in Kochsalzlösung unlöslich, wird dagegen von NaCl in Lösung gehalten. Die relative Löslichkeit in NaCl nimmt von einer gewissen Grenze an mit steigendem Gehalt der Lösung an NaCl ab, ebenso beim Herabsinken unter eine gewisse Grenze.

4. Die Hemialbumose besitzt eine hervorragende Neigung sich mit Säuren und Alkalien zu verbinden.

Eine solche Säureverbindung ist der durch Kochsalz und Säure erzeugte Niederschlag, auf der Unlöslichkeit desselben in NaCl-Lösung beruhend.

5. Die hervorragenden Eigenthümlichkeiten der Lösungen von Hemialbumose und der aus diesen erzeugten Niederschläge beruhen auf dem Zusammenwirken jener mit Alkali, Säure und Salzen (der Alkalien und Metalle).

6. Die den Eiweisslösungen eigenthümliche Erscheinung der Coagulation durch Wärme ist an den Lösungen der Hemialbumose erhalten und nur graduell geändert in Folge der innigeren Beziehungen derselben zu ihren Lösungsmitteln.

7. Die percentische Zusammensetzung ist dieselbe wie die des Eiweisskörpers, aus der die Hemialbumose dargestellt wurde.

8. Da diese letztere nicht verändert ist, da alle das Eiweiss charakterisirenden Eigenschaften erhalten und ihre Abänderungen nur in graduellen Unterschieden bestehen, die nicht beträchtlicher sind als sie unter notorischen Eiweisskörpern gefunden werden, so kann die Hemialbumose nicht als durch Spaltung des Eiweissmoleküls entstanden betrachtet werden.

9. Zur Annahme einer Hydratation liegt keinerlei Anhaltspunkt vor.

Zum Schluss muss ich mir noch eine mehr persönliche Bemerkung erlauben.

In dieser Arbeit, die bereits zu Anfang dieses Jahres abgeschlossen und zusammengestellt war, deren Drucklegung sich aber zu Folge äusserer Umstände bisher verzögerte, ist nur der erste Theil der Untersuchungen von Kühne und Chittenden berücksichtigt. Die mittlerweile im letzten Heft der Zeitschrift für Biologie (Heft I, Band XX) erschienene Fortsetzung der letzteren konnte ich ohne vollständige Umarbeitung und ohne abermals die Drucklegung unabsehbar zu verzögern, nicht mehr eingehend mit meinen Resultaten in Vergleich stellen.

Die schroffen Gegensätze, in welchen letztere mit den von Kühne und Chittenden vertretenen Anschauungen stehen, nach welchen die Hemialbumose ein Gemenge von vier ver-

schiedenen Körpern und zwar von Spaltungsproducten des Eiweisses vorstellen soll, lassen eine vielleicht unvollständige Gegenüberstellung unthunlich erscheinen und ich glaubte um so mehr auf eine solche verzichten zu dürfen, einmal, weil dem fachkundigen Beurtheiler eine eingehende Berücksichtigung beider Arbeiten doch nicht erspart werden kann und dann, weil ich hoffe, dass das Interesse des Gegenstandes, sowie die Wichtigkeit der thatsächlichen oder vermeintlichen Beziehungen zur Gruppe der Albuminstoffe noch manche Bearbeitung und Prüfung veranlassen werde.

Über Acetonhydrochinon.

Von **S. Habermann.**

(Vorgelegt in der Sitzung am 3. Juli 1884.)

Übergiesst man gepulvertes Hydrochinon bei gewöhnlicher Temperatur mit einer nicht zu reichlichen Menge von reinem Aceton, so löst sich ein Theil des Pulvers zu einer farblosen Flüssigkeit, während ein anderer Theil zu einem harten, festen Krystallkuchen zusammenbackt. Erwärmt man das Ganze bis zum Sieden des Acetons, so löst sich der Kuchen, und aus der Lösung scheiden sich beim langsamen Abkühlen lebhaft glasglänzende, ungefärbte Krystallaggregate und einzelne Krystalle von grosser Schönheit und Regelmässigkeit aus, deren Formen sich unschwer als verschiedene von jenen des Hydrochinons erkennen lassen und welche insbesondere darin ein überaus charakteristisches Verhalten zeigen, dass sie aus der Mutterlauge herausgenommen, an der Luft schnell und vollständig ihre Durchsichtigkeit verlieren, rein weiss erscheinen, ohne an Härte und Festigkeit wesentlich eingebüsst zu haben. Nach vollendeter Verwitterung zeigen die Krystalle den Schmelzpunkt des Hydrochinons.

Zur Darstellung der Verbindung wurde zunächst in der Weise verfahren, dass ein Gewichtstheil Hydrochinon in einer solchen Menge Aceton unter Erwärmen gelöst wurde, dass beim Abkühlen nicht sofort Krystallbildung eintrat. Die Lösung wurde hierauf durch ein kleines Filterchen in ein enges Bechergläschen filtrirt, dieses mit einem Uhrgläschen lose bedeckt und beiseite gestellt. Je nach der Menge des Acetonüberschusses begann nach längerer oder kürzerer Zeit die Krystallbildung und konnten schon beim Verarbeiten von 5—10 Grm. Hydrochinon Krystallindividuen von mehr als einem Ctm. Seitenlänge und ausgezeichneter Regelmässigkeit ohne jede Schwierigkeit erhalten werden Mit einem wesentlich geringeren Aufwande an Aceton erhält man·

die Verbindung, wenn man je 1 Grm. Hydrochinon mit 3 CC. Aceton in ein Glasrohr einschmilzt, dieses bis zur vollständigen Lösung des Hydrochinons in einem geräumigen Wasserbade erwärmt und mit demselben erkalten lässt. Nur erhält man hiebei keine losen Krystallindividuen, sondern fast ausnahmslos in Drusen zusammengehäufte Krystalle, deren freiliegende Enden indessen tadellos schön ausgebildet sind.

Die Krystalle sind allem Anscheine nach monoklin, obwohl sie in der Gesammtheit ihrer Form und durch die fast regelmässig auftretende Streifung sehr lebhaft an die Krystalle des Natronsalpeters erinnern. Wie bereits erwähnt, verlieren die Krystalle von der Mutterlauge getrennt, beim Liegen an der Luft und ebenso im Vacuo über Schwefelsäure sehr schnell ihre Durchsichtigkeit und gleichzeitig nimmt das Gewicht so lange ab, bis die Verwitterung vollendet ist. Die Verbindung ist sehr leicht löslich in Aceton, Alkohol, Äther und in heissem Wasser. Durch das letztgenannte Lösungsmittel wird sie allem Anscheine nach vollständig zersetzt, worauf insbesondere der Umstand hinweist, dass die warme wässerige Lösung sehr deutlich nach Aceton riecht. Alle diese Wahrnehmungen lassen es als zweifellos erscheinen, dass die Krystalle eine Verbindung des Acetons mit Hydrochinon darstellen.

Die Ermittlung ihrer quantitativen Zusammensetzung erfolgte in der Weise, dass unmittelbar vor der Analyse die Acetonlauge von der festen Verbindung abgegossen, die Krystalle zwischen Leinwand und Filtrirpapier rasch abgedrückt, in ein tarirtes Wägefläschchen gefüllt und ihr Gewicht ermittelt wurde.

Hierauf wurde das Fläschchen geöffnet und so an einem staubfreien Orte bis zur eintretenden Gewichtsconstanz liegen gelassen, oder aber es wurde dasselbe unter eine Glasglocke über Schwefelsäure gebracht und die Zersetzung in der evacuirten Glocke durchgeführt. Selbstverständlich wurde in letzterem Falle die Gewichtsconstanz des Verwitterungsrückstandes in kürzerer Zeit erzielt als beim Liegen an der Luft. Die Resultate der in dieser Weise durchgeführten Analysen sind die folgenden:

I. 0·5731 Grm. Substanz verloren beim mehrtägigen Liegen an der Luft 0·1916 Grm. Aceton und hinterliessen 0·3815 Grm. Hydrochinon.

II. 1·6180 Grm. verloren im Vacuo über Schwefelsäure 0·5608 Grm. Aceton und lieferten 1·0572 Grm. Hydrochinon als Rückstand.

Nach diesen analytischen Werthen kommt der Verbindung die Formel

$$C_3H_6O \cdot C_6H_6O_2$$

zu, wie die folgende Zusammenstellung zeigt:

	Gefunden		Berechnet
	I.	II.	
Aceton	33·43	34·66	34.52
Hydrochinon	66.57	65·34	65·48

Das Acetonhydrochinon ist demnach analog dem Chinhydron zusammengesetzt, welchem nach O. Hesse (Ann. d. Chem. 200, p. 248) und Anderen die Formel

$$C_6H_4O_2 \cdot C_6H_6O_2$$

zukommt. Aber nicht allein in Beziehung auf die Zusammensetzung, sondern auch in mancher anderen Richtung, so namentlich in Bezug auf die geringe Beständigkeit, zeigen die beiderlei Verbindungen eine auffallende Ähnlichkeit, so dass es mir scheinen will, dass die neue Verbindung einen weiteren Beweis für die chemische Ähnlichkeit zwischen Aceton und Chinon, also auch für die Richtigkeit der Anschauung bildet, dass das Chinon den Sauerstoff in derselben Weise gebunden enthält wie das Aceton, eine Auffassung, welche in der neuesten Zeit wieder von A. Kekulé (Anm. d. Chem. 223, p. 170) vertreten wird.

Laboratorium der allgemeinen Chemie an der k. k. technischen Hochschule in Brünn.

Über die Einwirkung von Phenol und Schwefelsäure auf Hippursäure.

I. Mittheilung.

Von **Joseph Zehenter.**

(Aus dem Universitätslaboratorium des Prof. Dr. R. Přibram in Czernowitz.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 3. Juli 1884.)

Die schönen Resultate, welche bei der Einwirkung von Phenol und Schwefelsäure oder Chlorzink auf verschiedene organische Substanzen erhalten wurden, liessen es wünschenswerth erscheinen, auch das Verhalten der Amidosäuren der Fettreihe zu obigen Stoffen kennen zu lernen, um so mehr, als die Möglichkeit vorlag, dabei zu Producten zu gelangen, welche im nahen Zusammenhange mit im Organismus sich bildenden Körpern stehen.

Die Versuche, welche ich in dieser Richtung mit Glycocoll und Alanin anstellte, haben allerdings bisher ein negatives Resultat ergeben und dieselben in ausgedehnterem Masse zu wiederholen, schien mir vorläufig mit Rücksicht auf den hohen Preis des Untersuchungsmaterials nicht entsprechend. Ich wählte desshalb lieber für die weiteren Versuche als Ausgangsmaterial die Hippursäure, da die Vermuthung nahe lag, dass diese Substanz, deren Beschaffung leicht mit geringeren Kosten möglich war, auch insoferne bessere Resultate verspreche, als sich das bei Einwirkung von Schwefelsäure, respective von Chlorzink, abspaltende Glycocoll gleichsam im Entstehungsmomente befindet, daher viel reactionsfähiger ist. Diese Voraussetzung wurde durch die Untersuchung, deren bisherige Ergebnisse ich mir im Folgenden vorzulegen erlaube, in vollem Masse bestätigt.

Die Versuche erstreckten sich zunächst auf die Einwirkung von Phenol auf Hippursäure bei Gegenwart von Schwefelsäure.

Erhitzt man gleiche Theile Hippursäure und Phenol mit der zwei-, bis dreifachen Menge reiner, concentrirter Schwefelsäure zunächst auf dem Wasserbade, so findet wohl vollkommene Lösung statt, allein eine mit der Reactionsflüssigkeit vorgenommene Probe zeigt noch einen starken Gehalt an Hippursäure an. Erst beim Erhitzen auf 140—145° C. findet vollständige Zerlegung der angewendeten Säure in Benzoesäure und Glycocoll statt, ohne dass, wie dies beim höheren Erhitzen auf 170—180° der Fall ist, eine starke Entwicklung von Kohlendioxyd stattfindet, in welchem Falle bereits eine weitergehende Zersetzung eintritt. Auch erweist es sich als vortheilhaft, immer nur geringe Mengen (20—30 Grm.) der Ausgangsmaterialien anzuwenden.

Das Versuchsproduct ist nach sechsstündigem Erhitzen auf die Temperatur von circa 140° braunroth gefärbt. Es wird zunächst mit Wasser stark verdünnt, wobei sich grosse Mengen mehr oder weniger roth gefärbter Benzoesäure ausscheiden, welche abfiltrirt und mit kaltem Wasser gewaschen werden. Aus dem Filtrate wird die noch in Lösung gebliebene Benzoesäure mit Äther entfernt. Die nach dem Abscheiden des Äthers rückbleibende wässerige Lösung wird nun durch Erwärmen von demselben befreit, hierauf in der Siedhitze mit fein geschlämmtem Bleicarbonat im Überschusse versetzt, heiss vom gebildeten schwefelsauren und unzersetzten kohlensauren Blei getrennt, mit Schwefelwasserstoff entbleit und nun zuerst auf einem schwach erwärmten Wasserbade, dann im Vacuum eingedampft, wobei sich aus der syrupösen, stark braun gefärbten Flüssigkeit deutliche würfel- oder plattenförmige Krystalle ausscheiden, die zunächst zur Entfernung der hartnäckig anhängenden Mutterlauge mit absolutem Alkohol gewaschen und hierauf zur vollständigen Reinigung mehrmals aus Wasser umkrystallisirt werden. Die Rohausbeute von diesem Producte ist eine ziemlich gute zu nennen, nur ist es schwer, aus den letzten stark syrupösen Mutterlaugen, welche hauptsächlich die beim Processe nebenher gebildeten Phenolsulfosäuren enthalten, reine Krystalle zu gewinnen.

Herr Dr. Becke, Professor der Mineralogie an der hiesigen Universität, hatte die besondere Freundlichkeit, die Bestimmung der Krystallform der erhaltenen Substanz vorzunehmen und theilte darüber Folgendes mit:

Krystallsystem: Monoklin.

Elemente: $a : b : c = 0 \cdot 929 : 1 : 1 \cdot 285$

$\beta = 60°30'$

Beobachtete Formen: (001).(110).(011).($\bar{1}$11).

Die Ausbildung der Krystalle ist entweder säulenförmig nach 110, wobei gewöhnlich als Endigung nur 001 auftritt oder tafelförmig nach 011. Letztere Krystalle zeigen gewöhnlich die Flächen 011 und 110 als Randflächen. $\bar{1}$11 tritt selten als äusserst schmale Abstumpfung der Kante 110.001 auf.

Winkelmessungen	gemessen	berechnet
110.1$\bar{1}$0	77°51′	77°54′
001.110	67°24′	67°29·1′
001.011	48° 5′	48°12′
$\bar{1}$10.$\bar{1}$11	33° 6′	33°29·8′

Auf den Endflächen beobachtet man im parallelen polarisirten Lichte Auslöschung parallel den Diagonalen, im convergenten Lichte sieht man am Rande des Gesichtsfeldes beide optischen Axen. Die Ebene der optischen Axen ist senkrecht zur Symmetrieebene und im richtig orientirten Krystall nach rückwärts geneigt. Der Axenwinkel ist klein. Die Mittellinie hat positiven Charakter der Doppelbrechung. Die Dispersion ist deutlich $\rho > v$, auch beobachtet man schwache horizontale Dispersion, die Axenebene für blaue Strahlen ist stärker nach rückwärts geneigt als die für rothe. Die Doppelbrechung ist energisch.

Die Analyse der durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus Wasser sorgfältigst gereinigten Krystalle lieferte das Ergebniss, dass dieselben ausser Kohlenstoff, Wasserstoff, Sauerstoff auch noch Stickstoff und Schwefel enthalten, was auf eine ziemlich complicirte Reaction schliessen liess. Es wurden hiebei Zahlen erhalten, die für die Substanz die Formel $C_8H_{11}O_6NS$ ergaben.

	Berechnet	Gefunden					
		I.	II.	III.	IV.	V.	VI.
C_8	38·55	38·62	38·30	—	—	—	—
H_{11}	4·42	4·49	4·86	—	—	—	—
N	5·62	—	—	5·36	5·52	—	—
S	12·85	—	—	—	—	12·89	12·90

Bei 150° getrocknet, zeigten die Krystalle keine Gewichtsabnahme, bei 160—170° tritt bereits Zersetzung ein, die sich durch das Auftreten eines phenolartigen Geruches zu erkennen gibt.

Die Substanz reagirt in wässeriger Lösung stark sauer und löst kohlensaure Salze unter Aufbrausen mit Leichtigkeit auf, daher selbe als eine Säure anzusprechen ist. Sie zeigt einen Schmelzpunkt von 183—185° C., zerfliesst an der Luft nicht, ist in kaltem Wasser und in siedendem Alkohol leicht löslich, unlöslich hingegen in kaltem, absoluten Alkohol und in Äther. Die wässerige Lösung gibt mit Eisenchlorid eine schwach violett-rothe Färbung, reducirt alkalische Kupferlösung nicht und wird sowohl von Bleizuckerlösung, als auch von Bleiessig nicht gefällt.

Zur Aufklärung der Constitution der Säure habe ich zunächst das Silber- und Barytsalz dargestellt und analysirt. Die dabei erhaltenen Zahlen stimmen am Besten für eine Substanz von der Formel $C_8H_9O_5NS$ mit einem Molekül Krystallwasser. Der bei der Wechselwirkung von Phenol und dem aus der Hippursäure sich abspaltenden Glycocoll stattfindende Vorgang liesse sich durch folgende Gleichung ausdrücken:

$$CH_2 . NH_2 . CO_2H + C_6H_5 . OH + H_2SO_4 = C_8H_9O_5NS + 2H_2O.$$

Die Voraussetzung einer solchen Reaction steht mit den bei der Analyse des Reactionsproductes erhaltenen Werthen, sowie auch mit den Resultaten der Untersuchung der Salze in Übereinstimmung und die oben erwähnte Substanz von der Zusammensetzung $C_8H_9O_5NS + H_2O$ würde vielleicht einem Sulfophenylglycocoll entsprechen.

Das Silbersalz wurde dargestellt durch Absättigen einer heissen wässerigen Lösung der freien Säure mit kohlensaurem Silber, nachherigem Filtriren und Einengen des Filtrates im Vacuum. Hiebei scheiden sich sehr gut ausgebildete, säulenförmige Krystalle aus, die äusserst lichtempfindlich sind. Bei 100° getrocknet findet Gewichtsabnahme statt, höher erhitzt tritt bereits Zersetzung ein.

Unter Annahme der früher erwähnten Zusammensetzung der Säure entspricht das Salz lufttrocken der Formel $C_8H_8O_5NSAg + + 3H_2O$. Die Gewichtsabnahme bei 100° entspricht dem Austritte von 1 Molekül Wasser.

	$C_8H_8O_5NSAg + 3H_2O$	Gefunden
H_2O	4·59	4·88

Die Silber- und Stickstoffbestimmung des bei 100° getrockneten Salzes ergab:

	$C_8H_8O_5NSAg + 2H_2O$	Gefunden
Ag	28·87	28·82
N	3·74	3·96

Barytsalz. Sättigt man eine siedend heisse Lösung der freien Säure mit kohlensaurem Baryt ab und filtrirt vom unzersetzten kohlensauren Salze, so scheiden sich aus dem schwach gelb gefärbten Filtrate beim Einengen im luftleeren Raume über Schwefelsäure gelb gefärbte, prismenförmige Krystalle aus, welche zur weiteren Reinigung in möglichst wenig Wasser gelöst werden. Aus dieser Lösung fällt überschüssiger, absoluter Alkohol nach kurzem Stehen feine, weisse, etwas verfilzte Nadeln aus, welche lufttrocken der Formel $C_8H_8O_5NS\frac{Ba}{2} + \frac{1}{2}H_2O$ entsprechen. Bei 125° getrocknet, verlieren sie ihr Krystallwasser.

	$C_8H_8O_5NS\frac{Ba}{2} + \frac{1}{2}H_2O$	Gefunden
H_2O	2·92	2·62

Die bei 125° getrocknete Substanz ergab bei der Analyse folgende Zahlen:

	$C_8H_8O_5NS\frac{Ba}{2}$	Gefunden		
		I.	II.	III.
C	32·16	31·54	—	—
H	2·68	3·17	—	—
S	10·72	—	11·01	—
Ba	22·96	23·09	—	22·76

Ausser diesen beiden Salzen habe ich auch noch das Kupfer- und Kalisalz dargestellt.

Das Kupfersalz, welches durch anhaltendes Digeriren einer heissen wässerigen Lösung der freien Säure mit frisch

bereitetem Kupferhydroxyd erhalten wurde, stellt warzige, blau gefärbte Krystallaggregate dar, die unter dem Mikroskope aus feinen, concentrisch gruppirten Nadeln zusammengesetzt erscheinen.

Das Kalisalz wird bereitet durch genaues Neutralisiren der in Wasser gelösten Säure mit Kalilauge. Beim Einengen scheiden sich prismenförmige, einheitlich aussehende Krystalle aus.

Erhitzt man die Säure in einer Retorte, so schmilzt sie und unter reichlicher Entwicklung von Schwefeldioxyd destillirt bei 200° eine schwach gelb gefärbte, deutlich nach Phenol riechende Flüssigkeit über, die sich in Wasser löst und deren wässerige Lösung mit Eisenchlorid eine violette Färbung, mit Bromwasser einen gelblich-weissen flockigen Niederschlag (Tribromphenol) und mit Ammoniak und Chlorkalklösung beim Erwärmen eine blaue Färbung gibt. Das Destillat dürfte daher unstreitig als Phenol zu betrachten sein. Der Rückstand in der Retorte stellte eine schwammige, theilweise verkohlte Masse dar, die zu keiner weiteren Untersuchung einlud.

Interessant ist auch das Verhalten der Säure zu Königswasser. Mischt man 1 Theil Säure mit der doppelten Menge Salzsäure und Salpetersäure, so tritt zunächst nur ein Rothwerden der Flüssigkeit ein. Erwärmt man nun schwach, so beginnt bald eine sehr stürmische Gasentwicklung, es entweichen rothbraune Dämpfe. Sobald diese Erscheinungen eintreten, unterbricht man das Erwärmen und lässt die Reaction bei gewöhnlicher Temperatur zu Ende gehen. Hiebei trübt sich die Flüssigkeit und am Boden des Gefässes scheidet sich allmälig eine ölige Substanz aus. Nachdem die Gasentwicklung vollständig aufgehört hat, verdünnt man mit viel Wasser und schüttelt mit Äther aus. Derselbe nimmt nun sowohl das bereits erstarrte Öl, als auch die durch das Wasser ausgeschiedenen Flocken vollständig auf und hinterlässt beim Verdunsten eine rothgelbe, aus Nadeln bestehende Masse, die zur weiteren Reinigung in wenig Alkohol gelöst und mit Wasser wieder ausgefällt wird. Es scheiden sich citronengelb gefärbte Nadeln aus, die abfiltrirt und mit kaltem Wasser gewaschen werden. Dieselben sind nur in heissem Wasser etwas löslich, hingegen leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol. Sie zeigen einen Schmelzpunkt von 100—102°, sind sublimirbar und färben

die Haut intensiv gelb. Durch Ammoniakdampf werden sie orangegelb gefärbt. Auf dem Platinblech erhitzt, verpuffen sie. Die wässerige Lösung gibt mit Eisenchlorid keine Färbung, ebenso mit Bleizuckerlösung oder Bleiessig keine Fällung. Die Krystalle haben einen sehr bitteren Geschmack, wie auch einen ziemlich scharfen Geruch. Wegen Materialmangel konnte ich eine eingehendere Untersuchung dieses Oxydationsproductes noch nicht anstellen und hoffe ich, dies in Kürze nachtragen zu können.

Mit Wasser durch mehrere Stunden gekocht, zersetzt sich die früher erwähnte Säure nicht, wie auch das zur näheren Bestimmung der Constitution vorgenommene Schmelzen mit Ätzkali bis jetzt zu keinem günstigen Resultate führte.

Ich hoffe aber, sobald ich mir neues Material nachgeschafft habe, über die Constitution der erhaltenen Säure Definitives mittheilen zu können und habe ich mich zu dieser in vieler Beziehung noch unvollständigen Veröffentlichung nur entschlossen, um mir die Möglichkeit des weiteren Studiums der erwähnten Reactionen auf einige Zeit zu sichern.

Auch über die Einwirkung höherer Phenole, wie z. B. des Kresols auf Hippursäure bei Gegenwart von Schwefelsäure sind bereits die Untersuchungen im Gange und dürften auch zu einem günstigen Resultate führen.

Anhangsweise möchte ich noch erwähnen, dass ich u. A. versucht habe, Phenol und Hippursäure bei Gegenwart von Wasser und erhöhtem Drucke und Temperatur auf einander wirken zu lassen, unter der Voraussetzung, dass vielleicht das aus der Hippursäure durch die Wasserwirkung sich abspaltende Glycocoll (Munk, Zeitschrift f. physiol. Chemie 1, 357) direct mit dem Phenol in Reaction treten würde. Das Ergebniss war jedoch negativ. Durch die Analyse wurde festgestellt, dass hiebei reines Glycocoll und Benzoesäure neben der angewendeten Phenolmenge resultirt.

Untersuchungen über Chelidonsäure.

Von L. **Haitinger** und Ad. **Lieben.**

(I. Abhandlung.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 10. Juli 1884.)

Historisches.

Die Chelidonsäure wurde 1839 von Probst[1] entdeckt, der ihre Darstellung aus dem Saft von *Chelidonium majus* beschreibt und eine Anzahl Salze dargestellt hat. Lerch[2] ermittelte 1846 ihre Zusammensetzung und die einer langen Reihe von Salzen. Nach ihm ist Chelidonsäure eine dreibasische Säure von der Zusammensetzung $C_{14}H_5O_{13}$ (C=6, H=1, O=8). Ihre Krystalle enthalten je nach den Umständen, unter denen die Krystallisation erfolgt, noch 1 oder 2 HO als Krystallwasser, geben jedoch beim Trocknen bei 100° nicht nur ihr Krystallwasser ab, sondern verlieren auch noch 1 HO, das zur Constitution gehört. Die getrocknete Säure entspricht daher der Formel $C_{14}H_4O_{12}$ und stellt, wie man etwa heute sagen würde, ein erstes Anhydrid der dreibasischen Chelidonsäure $C_{14}H_5O_{13}$ dar. Auf Lerch's Untersuchung gestützt, hat man seither die Chelidonsäure als dreibasische Säure betrachtet, ihr aber doch zugleich statt der Formel $C_{14}H_5O_{13}$, vielmehr die der getrockneten Säure $C_{14}H_4O_{12}=C_7H_4O_6$ (C=12, H=1, O=16) beigelegt.

Eine interessante Zersetzung der Chelidonsäure lehrte Wilde[3] 1863 kennen, indem er nachwies, dass sie durch Brom bei Gegenwart von Wasser in Oxalsäure und einen Körper von der Zusammensetzung des Pentabromacetons, nebst etwas Bromoform, gespalten wird. Auch untersuchte er das Verhalten der Chelidon-

---

[1] Annalen der Pharm. 29, p. 116.

[2] Annal. d. Chem. u. Pharm. 57, p. 273.

[3] Annal. d. Chem. u. Pharm. 127, p. 164.

säure bei höherer Temperatur, worüber bereits einige Angaben von Lerch vorlagen, gelangte jedoch nicht zu präcisen Resultaten.

Sandow,[1] der 1872 die Einwirkung von Brom und Chlor auf Chelidonsäure untersuchte, ohne, wie es scheint, von Wilde's Versuchen Kenntniss zu haben, erhielt wie dieser durch Brom Oxalsäure und Bromoform, statt des Pentabromacetons aber das sogenannte Bromaxoform $C_3HBr_5O_2$ (wohl nur unreines Pentabromaceton). Sandow stellte ferner die drei Äther dar, die man von der dreibasischen Chelidonsäure erwarten durfte, doch haben sich seine bezüglichen Angaben bei unserer Untersuchung als unrichtig herausgestellt.

Die letzte Arbeit über Chelidonsäure rührt von Lietzenmayer[2] her, der, anknüpfend an die Angaben von Probst und Lerch, sowie an eine darauf bezügliche Notiz von Hutstein[3] zunächst die Bereitungsweise der Chelidonsäure verbesserte und einige neue Salze darstellte. Die Darstellung der dreibasischen Salze Lerch's gelang ihm nicht und er betrachtet die Chelidonsäure daher als zweibasische Säure. Die Salze, die mehr Metall enthalten als dem neutralen Salz entspricht, fasst er als basische Salze auf. Ein weiteres Argument gegen die dreibasische Natur der Chelidonsäure findet Lietzenmayer in dem Verhalten zu Salzsäure, durch deren Einwirkung selbst bei langem Kochen oder bei 170° keine Kohlensäure abgespalten wird, vielmehr die Chelidonsäure, bis auf die Bildung eines rothen Nebenproductes, im Wesentlichen unverändert bleibt. Durch Reduction mittelst Natriumamalgam erhielt Lietzenmayer nur einen gelblichen, sauren Syrup, der zu einer gummiartigen Masse eintrocknete und zur Analyse nicht geeignet schien. Von grösserer Wichtigkeit ist die Beobachtung, dass Chelidonsäure durch Kochen mit Ammoniak in eine neue, sehr stabile zweibasische Säure von der Zusammensetzung $C_7H_7O_6N$ übergeführt wird, von der der Verfasser auch mehrere Salze dargestellt hat.

Wir werden in der folgenden Darlegung unserer Untersuchungen noch Gelegenheit haben, auf einzelne Angaben der

---

[1] Inauguraldissertation. Jena 1872.

[2] Inauguraldissertation. Erlangen 1878.

[3] Chem. Centralbl. (1851), p. 400.

genannten Autoren zurückzukommen. In fast allen Arbeiten wird auf die wahrscheinlich nahe Beziehung zwischen Chelidonsäure und Meconsäure hingewiesen, doch ist keinerlei experimenteller Beweis für einen derartigen Zusammenhang erbracht worden, wie denn überhaupt die angeführten Untersuchungen noch keine Anhaltspunkte zur Beurtheilung der Constitution der Chelidonsäure an die Hand geben.

Darstellung von Chelidonsäure.

Wir haben im Laufe mehrerer Jahre alle bisher angegebenen Methoden zur Bereitung von Chelidonsäure angewendet, sind aber schliesslich bei der von Lietzenmayer empfohlenen stehen geblieben. Nachdem die betreffende Abhandlung in keine der verbreiteten Zeitschriften, noch auch in die chemischen Handbücher übergegangen ist, wollen wir die wesentlichen Punkte der dort angegebenen Darstellungsmethode hier kurz mittheilen. Es wird der ausgepresste, durch Aufkochen mit Eiweiss und Coliren geklärte Saft mit Salpetersäure (6—8 Grm. vom specifischen Gewichte 1·3 für je 1 Kilo Saft) angesäuert und so lange mit Bleinitrat versetzt, als ein Niederschlag entsteht. Dieser wird gut gewaschen, dann mit etwa der zehnfachen Menge Wassers angerührt und mit einer Lösung von Calciumhydrosulfid zersetzt, was leicht und schnell von Statten geht. Die Lösung des Calciumchelidonats wird sofort abfiltrirt, mit Salzsäure angesäuert, mit Thierkohle gekocht und zur Krystallisation eingedampft. Das erhaltene Kalksalz wird, wenn es noch etwas gelblich gefärbt sein sollte, aus Wasser unter Zusatz von Salzsäure und Thierkohle umkrystallisirt. Sodann löst man es bei Kochhitze in salpetersäurehältigem Wasser und setzt die berechnete Menge Silbernitrat hinzu. Beim Abkühlen scheidet sich Silberchelidonat ab, das abgesaugt, gewaschen, in heissem Wasser suspendirt, mit Salzsäure zerlegt wird. Man filtrirt vom Chlorsilber ab und erhält beim Erkalten sofort reine Chelidonsäure.

Wir stellten nach diesem Verfahren mehrmals grössere Mengen der Säure dar und erhielten jedesmal ein reines, farbloses Product, sofern wir nicht verabsäumten schon das Calciumchelidonat vollkommen farblos darzustellen. Falls dieses auch nur schwach gefärbt ist, wird nur eine bräunliche Säure erhalten

und diese lässt sich weder durch Umkrystallisiren für sich, noch auch durch Behandlung mit Thierkohle vollständig entfärben.

Was die Ausbeute an Calciumchelidonat anlangt, so erhielten wir Mengen, die zwischen 0·6—1·0 Grm. per Kilogramm des frischen Krautes variirten. Aus einem Gramm Calciumsalz erhält man 0·7 Grm. Chelidonsäure. Dass in dem Safte von *Chelidonium majus* ausser Chelidonsäure auch Citronensäure und gewöhnliche Äpfelsäure (nicht ein Isomeres derselben) enthalten ist, hat der Eine von uns schon früher nachgewiesen.[1] Ausserdem wurden erhebliche Mengen Phosphorsäure, Kalium, sowie auch Calcium und Magnesium in dem Krautsafte gefunden.

Ätherification der Chelidonsäure.

Behufs Darstellung der Äther der Chelidonsäure wurde dieselbe in der 10—12fachen Menge absoluten Alkohols suspendirt und dieser mit Salzsäuregas gesättigt. Dabei trat, in dem Maasse als sich die Ätherbildung vollzog, Lösung der Säure ein, so dass nach etwa zweitägigem Stehen eine klare Flüssigkeit resultirte. Diese wurde durch Destillation aus dem Wasserbade von Salzsäure und Alkohol befreit, und der dickliche Rückstand in wenig heissem Alkohol aufgenommen. Beim Abkühlen schieden sich dann blass-rosa gefärbte, körnige Krystalle ab, die abgesaugt und mit kaltem Alkohol, worin sie sich wenig löslich erwiesen, gewaschen wurden. Sie betrugen dem Gewichte nach etwa ein Viertel der angewandten Chelidonsäuremenge und bestanden, wie weiter unten gezeigt werden wird, aus primärem Äthylchelidonat.

Die gelblich gefärbte Mutterlauge wurde, nachdem neuerdings der grösste Theil des Alkohols verjagt worden war, mit Wasser geschüttelt, wodurch der neutrale Chelidonsäureäther als ölige, nach kurzer Zeit zu Krystallen erstarrende Flüssigkeit abgeschieden wurde, während im Wasser der letzte Rest anhängender Salzsäure und geringe Mengen unveränderter Chelidonsäure, sowie des sauren Äthers gelöst blieben.

Der ausgefällte Äther konnte durch Umkrystallisiren aus heissem verdünntem Alkohol leicht rein erhalten werden, wobei es sich als zweckmässig erwies, die ersten Krystallisationen durch

[1] Monatsh. f. Ch. (1881) p. 485.

Umrühren zu stören, da andernfalls die häufig hohlen Krystalle viel der etwas gelblich gefärbten Mutterlauge einschliessen.

Chelidonsäurediäthyläther. Der reine Äther krystallisirt aus Alkohol in grossen, nur sehr schwach gelblich gefärbten Prismen und schmilzt bei 62·7° (corrigirt). Er ist leicht löslich in heissem Alkohol und Äther, unlöslich in Wasser, ertheilt aber diesem schon nach kurzem Kochen eine schwach saure Reaction, was jedenfalls auf eine beginnende Zersetzung zurückzuführen ist, um so mehr, als auch im Destillate Spuren von Alkohol (durch die Jodoformreaction) nachweisbar sind.

Die Elementaranalyse ergab folgende Werthe:

0·2761 Grm. Substanz gaben nach Kopfer verbrannt 0·5590 Grm. CO_2 und 0·1310 Grm. H_2O.

Gefunden in 100 Theilen	Berechnet für $(C_2H_5)_2C_7H_2O_6$
C.....55·22	55·00
H..... 5·27	5·00

In wässeriger Kalilauge ist der Äther ziemlich leicht und mit gelblicher Farbe löslich, wahrscheinlich unter Bildung eines Derivates der später zu beschreibenden Xanthochelidonsäure. Die Lösung bleibt auf Essigsäurezusatz klar, gibt aber mit Bleiacetat einen gelben Niederschlag. Auf eine weitere Untersuchung desselben wurde verzichtet, da schon in der Kälte eine theilweise Verseifung, respective Abscheidung von Alkohol beobachtet werden konnte.

Eine alkoholische Lösung des Äthers gibt mit alkoholischem Ammoniak versetzt, sofort eine krystallinische Fällung, die jedenfalls aus dem Amid der Chelidonsäure besteht. Versetzt man eine Lösung des Äthers mit Brom, so bleibt die rothe Bromfärbung selbst durch längere Zeit sichtbar; es scheint also kein Additionsproduct zu entstehen. Dessgleichen bleibt Chelidonsäureäther mit concentrirter Natriumbisulfitlösung geschüttelt, oder selbst erwärmt, vollkommen unverändert.

Chelidonsäuremonoäthyläther. Die oben erwähnten bei der Ätherification der Chelidonsäure zuerst erhaltenen Krystalle liessen sich durch Umkrystallisiren aus heissem Alkohol unter Zuhilfenahme von Thierkohle leicht von ihrer röthlichen Färbung

befreien. Ihr Schmelzpunkt, der auch durch neuerliches Umkrystallisiren nicht mehr verändert wird, liegt bei 223—224°, doch ist bei dieser Temperatur schon eine nicht unbedeutende Zersetzung bemerkbar. Die Substanz ist sehr schwer löslich in Wasser oder Äther, etwas leichter in kaltem und ziemlich leicht in kochendem Alkohol. Die Elementaranalyse ergab:

0·3187 Grm. Substanz nach Kopfer verbrannt, gaben 0·5973 Grm. CO_2 und 0·1136 Grm. H_2O.

Gefunden in 100 Theilen	Berechnet für $(C_2H_5)C_7H_3O_6$
C .....51·11	50·94
H ..... 3·96	3·77

Ihrer Zusammensetzung nach muss die Substanz die Eigenschaften einer Säure besitzen, ihre Lösungen zeigen thatsächlich eine saure Reaction, auch gibt sie in Alkohol gelöst und mit Bleiacetat versetzt, eine starke Fällung, während der oben beschriebene Diäthyläther dieses Verhalten nicht zeigt. Mit Alkalien gibt sie wie jener eine gelbe Lösung.

Den Resultaten unserer Untersuchungen zufolge bildet die Chelidonsäure demnach einen Mono- und einen Diäthyläther, was vollkommen im Widerspruch mit den von Sandow erhaltenen Ergebnissen steht. Sandow erhielt, indem er wie wir Chelidonsäure, Alkohol und Salzsäure auf einander einwirken liess, drei Körper, die er der damals herrschenden Ansicht gemäss als Mono-, Di- und Triäthyläther der Chelidonsäure auffasst. Mono- und Diäthyläther wurden von ihm durch Umkrystallisiren aus Wasser getrennt, wobei aber jedenfalls eine theilweise Verseifung erfolgen musste.

Der angebliche Triäthyläther wird als lauchartig riechende, auf Wasser schwimmende Flüssigkeit von sehr hohem Siedepunkte beschrieben. Wir waren nicht im Stande ein derartiges Product aufzufinden und stehen nicht an zu glauben, dass Sandow bloss unreine Substanzen in Händen hatte, um so mehr als die seinerseits beigebrachten analytischen Belege (nur die Metallbestimmungen der Salze der Monoäthyläthersäure lieferten mit der Theorie übereinstimmende Zahlen) äusserst lückenhaft sind.

Zersetzung der Chelidonsäure durch Basen in der Hitze.

Chelidonsäure, mit starken Basen im Überschuss versetzt, nimmt eine intensiv gelbe Färbung an, die beim Kochen mehr oder minder vollständig wieder verschwindet. Wie wir schon vor längerer Zeit in unserer vorläufigen Mittheilung [1] berichtet haben, wird Chelidonsäure beim Kochen mit Alkalien oder besonders glatt beim Kochen mit alkalischen Erden im Sinne folgender Gleichung gespalten:

$$C_7H_4O_6 + 3H_2O = 2C_2O_4H_2 + C_3H_6O.$$

Da diese Reaction zur Beurtheilung der Constitution der Chelidonsäure von besonderer Wichtigkeit ist, so war es nöthig, sich nicht allein mit einem sorgfältigen qualitativen Nachweise der Spaltungsproducte zu begnügen, sondern auch festzustellen, dass wirklich zwei Moleküle Oxalsäure und ein Molekül Aceton und keinerlei andere Nebenproducte dabei entstehen.

Zum qualitativen Nachweise des Acetons wurde chelidonsaurer Kalk in einem Silberkolben mit Kalilauge übergossen. Dabei schwillt das Salz nach kurzem Stehen zu einer klaren, gelben, gelatinartigen Masse auf, die wahrscheinlich eine Verbindung der später zu beschreibenden Xanthochelidonsäure darstellt. Schon nach kurzem Erwärmen wurde die Mischung wieder dünnflüssig, worauf sie etwa 10 Stunden unter Rückflusskühlung gekocht wurde. Hienach wurde etwa die Hälfte abdestillirt, das Destillat neuerdings destillirt und so fort, indem jedesmal die flüchtigsten Antheile separat aufgefangen und mit calcinirter Pottasche versetzt wurden. Im Ganzen wurde derart etwa 1 Gramm einer leicht beweglichen Flüssigkeit von specifischem Acetongeruche erhalten. Diese wurde mit geschmolzener Pottasche völlig entwässert und destillirt, wobei sie vollständig zwischen 56·5° und 57·0° (der Siedetemperatur des Acetons) überging. Eine damit ausgeführte Elementaranalyse lieferte folgende Werthe:

[1] Monatshefte f. Chemie (1883) p. 273. Wir haben daselbst erwähnt, dass nach einer mündlichen Mittheilung von Lerch auch er bei der Zersetzung der Chelidonsäure durch kochende Alkalien stets einen eigenthümlichen, an Aceton erinnernden Geruch beobachtet hat. In Folge unserer Publication hat uns Lerch seither mitgetheilt, dass er sich nicht mit dem Geruch begnügt, sondern schon vor langer Zeit eine Analyse des Acetons ausgeführt habe.

0·2480 Grm. Substanz gaben mit CuO verbrannt 0·5603 Grm. CO_2 und 0·2299 Grm. H_2O.

Gefunden in 100 Theilen	Berechnet für C_3H_6O
C.....61·62	62·07
H .....10·30	10·34

Auch sonst zeigte der Körper alle Eigenschaften des Acetons als Löslichkeit in Wasser, Bildung einer krystallinischen Bisulfitverbindung, Abscheidung von Jodoform mit Jod und Kalilauge etc. Er wirkte nicht reducirend auf ammoniakalische Silberlösung, enthielt also keinen aldehydartigen Körper.

Zur quantitativen Bestimmung des gebildeten Acetons benutzten wir die von Krämer[1] angegebene Methode der Überführung desselben in Jodoform.[2] Zu dem Ende kochten wir 1·0990 Grm. bei 110° getrockneter, also wasserfreier Chelidonsäure mit überschüssiger Kalkmilch durch 20 Stunden. Hierauf wurde abdestillirt und von dem auf 100 CC. gebrachten Destillate aliquote Theile zur Acetonbestimmung verwendet. Aus dem Mittel mehrerer befriedigend übereinstimmender Einzelbestimmungen berechnet sich für das ganze Destillat: 0·313 Grm. Aceton. Dies entspricht 28·48 Percent der angewendeten Menge Chelidonsäure, während nach der oben aufgestellten Zersetzungsgleichung 31·52 Percent entstehen sollten. Bei der Flüchtigkeit des Acetons und den der Bestimmungsmethode anhaftenden Unsicherheiten ist die Übereinstimmung jedenfalls genügend.

Beim selben Versuch wurde auch die gebildete Oxalsäuremenge quantitativ ermittelt. Hierzu wurde der nach dem Abdestilliren des Acetons verbleibende Rückstand in warmer Salzsäure gelöst, von einem flockigen Niederschlag (Kieselsäure aus dem Kalk?) abfiltrirt, mit Ammoniak alkalisch gemacht und mit Essigsäure wieder übersäuert. Der ausgefallene oxalsaure Kalk wurde auf einem Filter gesammelt und getrocknet. Um nicht nur seine Menge, sondern auch seine Zusammensetzung zu ermitteln,

---

[1] Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft. 1880. 1000.

[2] Die Methode ist, soferne nicht der allerhöchste Grad der Genauigkeit verlangt wird, recht brauchbar und bietet auch in der Ausführung keine besonderen Schwierigkeiten. Sehr wesentlich ist aber ein grosser Überschuss von Kalilauge und Jodlösung, da nur dann unter einander übereinstimmende Zahlen erhalten werden.

wurde zuerst ein aliquoter Theil bei 100° bis zu constantem Gewicht getrocknet und für sich geglüht. 1·6413 Grm. lieferten derart 0·6303 Grm. CaO, d. i. 38·40 Percent, während $CaC_2O_4 + H_2O$ theoretisch 38·36 Percent CaO liefern sollte. Zu dem erhaltenen Ätzkalk wurde der Rest des Oxalates sammt der Filterasche gebracht, neuerdings geglüht und in Summa 0·6730 CaO erhalten. Dieses entspricht 1·0816 Grm. Oxalsäure, d. i. 98·42 Percent der angewandten Chelidonsäuremenge, während der Bildung zweier Moleküle Oxalsäure aus einem Molekül Chelidonsäure 97·83 Percent vom Gewichte der letzteren entsprechen würde.

Wir haben uns endlich noch durch besondere Versuche überzeugt, dass bei der beschriebenen Zersetzung keine Kohlensäure entsteht, wodurch Lietzenmayer's Angabe, dass dabei neben Oxalsäure, die schon Lerch beobachtet hat, auch Kohlensäure gebildet wird, widerlegt erscheint.

Es zeigen diese verschiedenen Bestimmungen klar und unzweifelhaft, dass die eingangs angeführte Reactionsgleichung vollständig den Thatsachen entspricht. Dies ist jedoch nur in Bezug auf die Einwirkung von alkalischen Erden absolut richtig. Kocht man Chelidonsäure mit Kalilauge, so entsteht neben Oxalsäure immer Etwas einer gelben Substanz, die selbst durch lange fortgesetztes Kochen nicht zerlegt wird und ihre Gegenwart durch das Eintreten der Jodoformreaction auf Zusatz von Jod kundgibt. Ammoniak wirkt, wie dies schon Lietzenmayer darthat, in ganz anderem Sinne unter Bildung einer stickstoffhältigen Säure.

Einwirkung von Basen auf Chelidonsäure in der Kälte.

Wir haben schon in unserer vorläufigen Mittheilung angegeben, dass die von Lerch beschriebenen dreibasischen Salze nicht mehr der Chelidonsäure entsprechen, sondern einer anderen, aus dieser durch Wasseraufnahme hervorgehenden neuen Säure. Versetzt man nämlich Chelidonsäure mit überschüssiger Kalilauge und neutralisirt die gelb gewordene durch einige Zeit bei gewöhnlicher Temperatur gestandene Lösung mit Essigsäure, so erhält man auf Zusatz von Metallsalzen Niederschläge, welche von denen der chelidonsauren Salze ganz verschieden sind.

Wir haben einige der so erhaltenen Fällungen untersucht und gefunden, dass sie, selbst wenn aus essigsaurer Lösung dargestellt, auf sieben Atome Kohlenstoff mehr als zwei Atome eines einwerthigen, respective ein Atom eines zweiwerthigen Metalles enthalten. Durch die Einwirkung der Kalilauge wird daher die Chelidonsäure derart verändert, dass sie eine Zunahme ihrer Basicität erfährt.

Sehr klar tritt diese Zunahme beim Titriren der Chelidonsäure mit Kalilauge zu Tage. Lässt man nämlich tropfenweise Kalilauge zu einer Lösung von Chelidonsäure zufliessen, so bewirkt jeder einfallende Tropfen an der Berührungsstelle eine momentane Gelbfärbung, die beim Umschütteln wieder verschwindet. Sobald sich aber in der Lösung auf ein Molekül Chelidonsäure nur eine Spur mehr als zwei Moleküle Kaliumhydroxyd befindet, bleibt die Flüssigkeit gelb gefärbt. Sie röthet dann blaues Lakmuspapier nicht mehr, zeigt aber auch keine Einwirkung auf rothes. Setzt man nun mehr Kalilauge hinzu, so wird die Reaction alkalisch, macht aber nach kurzem Stehen wieder der neutralen Platz. Fährt man mit dem Zusatze der Kalilauge fort, so muss man immer länger bis zum Verschwinden der alkalischen Reaction warten, bis endlich nach Zusatz von mehr als 3 Mol. Kaliumhydroxyd die Flüssigkeit bleibend alkalisch wird.

Das dreibasische Salz der neuen Säure — wir wollen sie der gelben Farbe ihrer Salze wegen Xanthochelidonsäure nennen — reagirt wohl neutral. Gleichwohl besitzt die Xanthochelidonsäure vier durch Metalle vertretbare Wasserstoffatome, wie aus der Untersuchung des **xanthochelidonsauren Bleies** hervorgeht. Wir stellten diese Verbindung dar, indem wir Chelidonsäure mit überschüssiger Kalilauge versetzten, nach einiger Zeit mit Essigsäure stark ansäuerten und Bleiacetat hinzufügten. Es entstand eine reichliche gelbe, voluminöse Fällung, die nach einigem Stehen etwas dichter wurde. Sie wurde auf einem Filter gesammelt und reichlich mit kaltem Wasser gewaschen. Selbst die letzten Waschwässer enthielten immer noch Spuren von Blei. Doch ist das Salz in Wasser und selbst in kochender Essigsäure nur sehr wenig löslich. Zur Analyse wurde es im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet.

0·7118 Grm. lieferten nach Kopfer verbrannt 0·0370 Grm. H_2O und 0·4939 Grm. eines Gemisches von Bleioxyd und Blei, welches mit verdünnter Essigsäure ausgezogen 0·1779 Grm. Pb hinterliessen (CO_2-Bestimmung wurde verloren).

0·7797 Grm. Substanz lieferten ebenso 0·3886 CO_2, 0·0391 H_2O, 0·5504 PbO + Pb und daraus 0·0333 Pb.

0·2009 Grm. Substanz verloren beim Erhitzen auf 160° langsam 0·0053 Grm. (doch scheint dabei schon eine sehr geringe Zersetzung einzutreten) und lieferten 0·1941 Grm. $PbSO_4$.

	Gefunden in 100 Theilen			Berechnet für $C_7H_2Pb_2O_7 + H_2O$
C	—	13·59	—	13·36
H	0·58	0·56	—	0·64
Pb	66·20	65·83	65·94	65·65
H_2O	—	—	2·64	2·86

Da die Xanthochelidonsäure, wie wir sogleich des Näheren darlegen werden, leicht in Chelidonsäure zurückverwandelt werden kann, muss man auch in ihr sieben Atome Kohlenstoff annehmen. Dann aber folgt aus der Zusammensetzung dieses Bleisalzes, welches seiner Entstehung in saurer Lösung nach keinesfalls als wirklich basisches Salz aufzufassen ist, dass sie eine vierbasische Säure $C_7H_6O_7$ ist.

Als vierbasische Salze der Xanthochelidonsäure muss man wohl auch die von Lietzenmayer dargestellten Salze $C_7H_2O_6(BaOH)(CaOH) + 5^1/_2H_2O$, $C_7H_2O_6(CaOH)_2 + 8H_2O$ ansehen, welche dieser, wie dies die angeführten Formeln andeuten, für basische Salze der Chelidonsäure hielt.

Wir haben uns bemüht, dem beschriebenen Bleisalze analoge Calcium- oder Silbersalze darzustellen, erhielten aber, indem wir wie bei jenem verfuhren, Niederschläge, die man eher als Gemische von drei- und vierbasischen Salzen betrachten kann. Zu der Schwierigkeit einheitliche Körper zu erhalten, gesellt sich noch eine andere. Einige der Salze der Xanthochelidonsäure — wir haben die Erscheinungen am genauesten am Bleisalz studirt — zersetzen sich beim blossen Aufbewahren. Als nachweisbares Spaltungsproduct ist Oxalsäure bemerkbar, während vermuthlich auch Aceton gebildet wird.

Die Zersetzung verläuft bei gewöhnlicher Temperatur allerdings sehr langsam, viel rascher aber beim Erhitzen im feuchten Zustande. Dies ist auch der Grund, warum zum Waschen des

rohen xanthochelidonsauren Bleies nur kaltes Wasser verwendet werden darf.

Ein einbasisches Salz der Xanthochelidonsäure wurde im reinen Zustande erhalten, als eine mit Kalilauge versetzte Chelidonsäurelösung nach 2—3 Stunden vorsichtig mit Salpetersäure angesäuert wurde. Dabei scheidet sich alsbald ein deutlich krystallinischer, nur schwach lichtgelb gefärbter Niederschlag ab, der vor der Pumpe filtrirt und mit wenig kaltem Wasser gewaschen wurde. Er besteht aus **saurem xanthochelidonsauren Kalium.** Dieses ist ziemlich schwer in kaltem, dagegen leicht löslich in heissem Wasser, dessgleichen in kalten verdünnten Säuren. Es zeigt sämmtliche, weiter unten zu beschreibenden Reactionen der Xanthochelidonsäure und entspricht der Formel $C_7H_5KO_7$.

0·3101 Grm. der über Schwefelsäure getrockneten Substanz verloren nichts bei 100°, nur wenig bei 140°, erlitten erst bei 180° einen kleinen, stetig andauernden Gewichtsverlust (jedenfalls schon unter Zersetzung) und gaben 0·1121 Grm. K_2SO_4.

Gefunden in 100 Theilen	Berechnet für $C_7H_5KO_7$
K . . . 16·23	16·29

Reactionen der Xanthochelidonsäure. Neutralisirt man eine alkalische Lösung von Xanthochelidonsäure (durch Stehenlassen von Chelidonsäure mit Kalilauge zu erhalten) mit Salpetersäure, so zeigt sie folgende Reactionen: Mit Blei, Silber, Merkurosalzen gibt sie starke, gelbe Niederschläge, dessgleichen mit Barium-, Calcium- und Zinksalzen, doch sind die letzteren in Wasser erheblich löslich. Der Silberniederschlag wird durch Kochen mit Ammoniak reducirt. Kupfersalze bewirken eine grünlichgelbe Fällung. Durch Eisenchlorid entsteht eine braune flockige Fällung, die aber bei Gegenwart von etwas Alkali oder sehr wenig Säure einer braunen, beziehungsweise rothbraunen Färbung Platz macht. Dies Verhalten sowie die Fällung mit Bleisalz kann als empfindliche Reaction auf Xanthochelidonsäure benützt werden.

Ein höchst merkwürdiges Aussehen bietet eine Calciumkaliumverbindung der Xanthochelidonsäure dar, die man durch Zusammenbringen von Calciumchelidonat mit Kalilauge erhält. Sie bildet, wie schon oben erwähnt, eine weiche, durchsichtige,

lichtgelbe Masse vom Aussehen erstarrter Leimlösungen. Sie hält sich sehr lange Zeit unverändert im selben Zustande, wird durch die Kohlensäure der Luft nicht merklich zersetzt, gibt aber bei monatelangem Aufbewahren geringe Mengen von Oxalsäure. Auch bei langem Stehen von Chelidonsäure mit überschüssiger Kalilauge entstehen allmälig kleine Mengen von Oxalsäure. — Xanthochelidonsaure Salze mit Salpetersäure gekocht, liefern reichlich Oxalsäure.

Eigenschaften der freien Xanthochelidonsäure und ihre Rückverwandlung in Chelidonsäure. Es mag wohl befremdlich erscheinen, dass die xanthochelidonsauren Salze so lange Zeit als Verbindungen der Chelidonsäure angesehen wurden. Es dürfte dies nicht allein durch die leichte Entstehung derselben aus chelidonsauren Salzen verursacht worden sein, sondern auch in der leichten Rückbildung der Chelidonsäure aus der Xanthochelidonverbindung seinen Grund haben. Versucht man nämlich freie Xanthochelidonsäure aus ihren Salzen etwa durch Ansäuern mit Schwefelsäure und Ausschütteln mit Äther darzustellen, so nimmt der letztere wohl eine gelbliche Substanz auf, die mit Eisenchlorid eine rothbraune Färbung und mit Bleisalz eine gelbe Fällung gibt, die aber doch schon Chelidonsäure enthält. Keine besseren Resultate erhält man durch Zersetzung des xanthochelidonsauren Bleies mit Schwefelwasserstoff. Concentrirt man die erhaltene gelbliche Lösung durch Abdunsten im Vacuum oder Abdampfen im Wasserbade, so scheidet sie allmälig weisse Krystalle ab, die durch ihre Reactionen leicht als Chelidonsäure erkannt werden können. Schliesslich hinterbleibt mehr oder weniger, aber nie sehr viel einer dicken rothbraunen Mutterlauge, über deren Natur wir keine weiteren Untersuchungen vorgenommen haben.

Glatt erfolgt die Rückbildung der Xanthochelidonsäure in Chelidonsäure, wenn man die gelbe alkalische Lösung der ersteren mit Salzsäure ansäuert und bei gewöhnlicher Temperatur bis zu vollständiger Entfärbung stehen lässt.

Um die aus xanthochelidonsaurem Blei entstehende Chelidonsäure in einer jeden Zweifel ausschliessenden Weise zu identificiren, digerirten wir eine grössere Menge desselben mit verdünnter Salzsäure durch längere Zeit. Dabei wird die anfangs

fast farblose Mischung allmälig gelb bis dunkelroth. Sodann wurde die überschüssige Salzsäure durch Abdampfen in flachen Schalen vertrieben, mit Wasser aufgenommen und nach Ausfällung des mitgelösten Bleies durch Schwefelwasserstoff neuerlich eingedampft. Beim Abkühlen schieden sich sodann aus einer braunrothen, etwas Oxalsäure enthaltenden Mutterlauge bräunlich gefärbte Krystalle ab. Diese wurden abgesaugt, in Wasser gelöst, mit Calciumacetat versetzt und mit Thierkohle gekocht. Es wurde so ein vollkommen weisses Calciumsalz erhalten, dessen Aussehen und Zusammensetzung vollkommen mit dem des neutralen Calciumchelidonates übereinstimmte.

Seine wässerige Lösung gab mit Metallsalzen sämmtliche für Chelidonsäure charakteristische Reactionen, auch gab es mit Kalilauge übergossen die oben erwähnte gelatinartige Substanz.

0·3724 Grm. des zwischen Papier ausgepressten Salzes verloren bei 195° 0·0721 Grm. und gaben 0·0763 Grm. CaO.

Gefunden in 100 Theilen	Berechnet für das von Lietzenmayer beschriebene Salz $CaC_7H_2O_6+3H_2O$
H_2O....19·36	19·57
Ca.....14·63	14·49

Reduction der Chelidonsäure.

Unterwirft man Chelidonsäure der Einwirkung von Reductionsmitteln, so erhält man je nach der Natur derselben und der Art der Einwirkung verschiedene Producte. Das letzte Endproduct, wie man es durch Behandlung mit concentrirter Jodwasserstoffsäure bei hoher Temperatur erhält, ist Pimelinsäure (höchst wahrscheinlich die normale). Führt man dagegen die Reduction mit Zink und Essigsäure durch, so wird eine Säure $C_7H_{10}O_5$ erhalten, die man als Ätheranhydrid einer Dioxypimelinsäure auffassen kann und die unter dem Einflusse von JH ebenfalls Pimelinsäure liefert. Reducirt man endlich die oben erwähnte, durch Einwirken von Alkalien aus Chelidonsäure entstehende Xanthochelidonsäure durch Natriumamalgam, so erhält man eine dritte Säure, deren Untersuchung leider auf mannigfache Schwierigkeiten stösst, so dass wir ihr nur vermuthungsweise die Zusammensetzung $C_7H_{12}O_7$ einer Trioxypimelinsäure zuschreiben dürfen. Auch sie gibt mit HJ erhitzt Pimelinsäure.

Reduction mit Zink und Essigsäure.

Versetzt man Chelidonsäure, die mit einer zur vollständigen Lösung ungenügenden Menge Wasser angerührt ist, mit Zinkspänen, so bemerkt man nur eine sehr spärliche Wasserstoffentwicklung. Gleichwohl wird das Zink angegriffen und auch die Chelidonsäure löst sich allmälig unter vorübergehender Bräunung der Flüssigkeit.

Zur Erzielung einer möglichst vollständigen Reduction erhitzten wir ein Gemisch von Chelidonsäure, verdünnter Essigsäure und Zink durch etwa 30 Stunden am Rückflusskühler, wobei zeitweise etwas Essigsäure hinzugefügt wurde. Sonderbarerweise entweichen dabei fortwährend geringe Mengen von Kohlendioxyd. Wir haben letzteres in der Meinung, dass es ein wesentliches Reactionsproduct sei, mehrmals mit besonderer Sorgfalt quantitativ bestimmt, konnten aber constatiren, dass es dem Gewichte nach nie mehr als etwa $1^1/_2$ Percent der angewandten Chelidonsäuremenge betrug, und daher nur einem secundären Processe entstammen kann. Unterwirft man das Rohproduct einer Destillation, so macht sich in den ersten Antheilen des Destillates manchmal die Gegenwart von Spuren eines flüchtigen Körpers durch einen schwachen acetonartigen Geruch und durch die Bildung geringer Mengen von Jodoform bei der Behandlung mit Jod und Kalilauge geltend.[1] Das eigentliche Reductionsproduct der Chelidonsäure befindet sich als Zinksalz neben viel Zinkacetat im Rückstande der Destillation. Es kann daraus durch Einleiten von Schwefelwasserstoff, Abfiltriren vom Schwefelzink und Eindampfen, respective Verjagen der Essigsäure gewonnen werden. Man gewinnt derart eine braune Krystallmasse — rohe Hydrochelidonsäure — im annähernden Gewicht der angewandten Chelidonsäure.

Die Reinigung derselben bot anfangs nicht geringe Schwierigkeiten. Es gelingt zwar leicht durch Umkrystallisiren aus heissem

[1] Jedenfalls entsteht Aceton, wenn solches wirklich vorlag, nur spurenweise und zwar wahrscheinlich durch Einwirkung der Lösung von essigsaurem Zink auf unveränderte Chelidonsäure. Ein besonderer Versuch zeigte nämlich, dass Chelidonsäure mit concentrirter Zinkacetatlösung gekocht, ebenfalls ein jodoformgebendes Destillat neben Spuren von Oxalsäure liefert.

Wasser nur mehr schwach bräunlich gefärbte harte Krystalle von einer geringen Menge einer dicken syrupösen Mutterlauge zu sondern, aber die vollständige Entfärbung der ersteren gelingt weder durch neuerliches Umkrystallisiren, noch auch durch Behandlung mit Thierkohle. Schliesslich benutzten wir folgendes Verfahren:

Die schon annähernd reinen bräunlichen Krystalle werden in Wasser gelöst und einige Zeit mit Zink digerirt, doch ohne dabei die Säure vollständig zu neutralisiren, da sich sonst ein basisches Zinksalz abscheiden würde. Leitet man nun Schwefelwasserstoff ein, so reisst das ausfallende Schwefelzink die färbenden Verunreinigungen mit nieder und das eingedampfte Filtrat liefert beim Abkühlen eine reichliche Krystallisation von weisser Hydrochelidonsäure. Die noch etwas gefärbten Mutterlaugen können neuerdings derselben Behandlung unterworfen werden.

Hydrochelidonsäure krystallisirt im reinen Zustande aus einer heiss gesättigten, wässerigen Lösung in farblosen, zu grösseren Aggregaten vereinigten Blättern und schmilzt unzersetzt bei 142° (corrigirt). Bei stärkerem Erhitzen scheint sie fast unverändert zu destilliren. Sie ist löslich in Alkohol, wenig löslich in Äther und sehr schwer löslich in Benzol. Die Elementaranalyse ergab für die Formel $C_7H_{10}O_5$ stimmende Werthe.

0·3434 Grm. Substanz mit Kupferoxyd verbrannt, gaben 0·6048 Grm. CO_2 und 0·1836 Grm. H_2O.

Gefunden in 100 Theilen	Berechnet für $C_7H_{10}O_5$
C .....48·03	48·28
K ..... 5·94	5·75

Das Studium der Calcium-, Silber- und Zinksalze bestätigte vollkommen die für die freie Säure gefundene Zusammensetzung und lehrte gleichzeitig, dass dieselbe zwei durch Metalle ersetzbare Wasserstoffatome enthalte. Auch wurde nachgewiesen, dass man ein und dasselbe Calciumsalz erhält, gleichgiltig, ob man zur Darstellung desselben Calciumcarbonat oder Calciumhydroxyd verwendet, was den Gedanken an eine lactonartige Atomgruppe in der Hydrochelidonsäure ausschliesst.

Hydrochelidonsaures Zink wurde von uns gelegentlich der Reinigung der rohen Hydrochelidonsäure durch Digestion

derselben mit Zink erhalten. Es bildet kleine, harte, glänzende Täfelchen, die in kaltem Wasser sehr schwer, in heissem nur unter Abscheidung von etwas basischem Salze löslich sind. Leicht löslich ist es in heisser wässeriger Hydrochelidonsäurelösung und krystallisirt aus dieser beim Erkalten, oft mit freier Säure gemengt aus. Zur Analyse wurde es mit kaltem Wasser gewaschen und zwischen Papier abgepresst. Es enthält zwei Moleküle Krystallwasser, die beim Liegen über Schwefelsäure nicht, wohl aber beim Erhitzen auf 100° weggehen.

0·2623 Grm. Zinksalz verloren bei 100° 0·0341 Grm. H_2O, bei 200° nichts mehr und lieferten bei sehr vorsichtigem Erhitzen und nachherigem Abrauchen mit HNO_3 0·0783 Grm. ZnO.

Gefunden in 100 Theilen	Berechnet für $ZnC_7H_8O_5 + 2H_2O$
H_2O ....13·00	13·19
Zn .....23·95	23·81

Herr Hofrath Prof. v. Zepharovich hatte die Güte, eine krystallographische Untersuchung des Salzes vorzunehmen; er theilte uns darüber Folgendes mit.

Krystallsystem: Monosymmetrisch.

$$a : b : c = 1·0292 : 1 : 1·737$$
$$\beta = 80° \; 7\frac{1}{2}'$$

Sechseitige Täfelchen, welche höchstens 1 Mm. in der grössten Dimension erreichen und vorwaltend von $oP(c)$, $\infty P\infty(a)$ und $\infty P2(p)$ begrenzt werden. Untergeordnet als äusserst schmale Flächen erscheinen $-P\infty(r)$, $P\infty(r')$ und $P2(o')$; da eine von diesen zur Berechnung der c-Axe dienen musste, ist diese mit einiger Unsicherheit behaftet. Die wichtigsten Kantenwinkel sind:

		Gemessen		(z)	Berechnet	
$ac =$	*	80° 10		15	80°	$7\frac{1}{2}'$
$a'c =$	*	99 55		15	99	$52\frac{1}{2}$
$pc =$		85 36		18	85	39
$pa =$	*	63 46		12	63	45
$pp' =$	*	52 35		6	52	30
$r'a' =$	*	32 57	(a)	5	33	0
$r'c =$	*	66 50	(a)	8	66	$52\frac{1}{2}$
$o'p' =$		28 40	(a)	1	28	$35\frac{2}{3}$

Spaltbarkeit ziemlich gut nach $\infty P\infty$ und $\infty \breve{P}\infty$. Die Hauptauslöschungen parallel und senkrecht zur Kante *ca*, die Ebene der optischen Axen ist (010); ihr Winkel im Mohnöl im Mittel von 10 Bestimmungen für gelb 77° $15^1/_2'$. Die negative erste Bissectrix ist unter $1^1/_2°$ gegen die Normale auf (001) nach vorne (im stumpfen Winkel der Krystallaxen) geneigt.

Hydrochelidonsaures Calcium wurde sowohl durch Behandlung der Hydrochelidonsäure mit Calciumcarbonat und Abdunsten im Vacuum, als auch durch Kochen der Säure mit Kalkmilch, nachherigem Einleiten von Kohlendioxyd etc. dargestellt. In beiden Fällen wurde es in Form weisser, sehr undeutlich krystallinischer Krusten erhalten, die in kaltem und heissem Wasser beinahe gleich löslich sind. Es enthält ein Molekül Krystallwasser, das erst zwischen 150° und 195° entweicht.

a) 0·2005 Grm. des mit $CaCO_3$ bereiteten über H_2SO_4 getrockneten Salzes verloren bis 150° erhitzt nur Spuren, bis 195° erhitzt 0·0155 Grm. und gaben beim Glühen 0·0489 Grm. CaO.

0·2634 Grm. desselben Salzes über H_2SO_4 getrocknet, gaben mit CuO verbrannt 0·3093 CO_2, 0·1069 Grm. H_2O und 0·1115 Grm. Rückstand, der beim Glühen 0·0433 Grm. CO_2 verlor. Zur Bestimmung des Calciumoxyds war der Rückstand durch hineingefallenes CuO untauglich geworden.

b) 0·2446 Grm. des mit $Ca(OH)_2$ bereiteten Salzes gaben beim Glühen 0·0600 Grm. CaO.

	Gefunden in 100 Theilen		Berechnet für $CaC_7H_8O_5 + H_2O$
	a	b	
H_2O	7·73	—	7·83
C	36·51	—	36·52
H	4·51	—	4·35
Ca	17·42	17·52	17·39

Hydrochelidonsaures Silber. Zur Darstellung dieses Salzes wurde eine kalte, wässerige Lösung des eben beschriebenen Calciumsalzes mit Silbernitrat gefällt und der flockige gelatinöse Niederschlag gut gewaschen. Derselbe ist in kaltem Wasser sehr wenig löslich und besitzt über Schwefelsäure oder bei 100° getrocknet die Zusammensetzung $Ag_2C_7H_8O_5$.

0·2464 Grm. gaben beim Glühen 0·1363 Grm. Ag.

Gefunden in 100 Theilen	Berechnet für $Ag_2C_7H_8O_5$
55·32	55·65

Als krystallinischer Körper wird das Silbersalz durch Fällung der freien Säure mit Silbernitrat erhalten, doch ist es so dargestellt nicht vollkommen rein und enthält vielleicht noch etwas eines sauren Salzes. Wir fanden in einem solchen Präparate 54·87% Ag.

Das Kupfersalz schied sich beim Stehen einer mit Kupfernitrat versetzten Lösung des Calciumsalzes als blaugrüner, mikrokrystallinischer Niederschlag ab, der sich auf Essigsäurezusatz löst.

Das ebenfalls krystallinische **Bleisalz** fällt beim Zusammenbringen der freien Säure mit Bleizuckerlösung als weisser Niederschlag aus.

Mit Mercuronitrat gibt das Calciumsalz einen weissen, in Essigsäure unlöslichen, mit Ferrichlorid einen voluminösen gelbbraunen, in Essigsäure löslichen Niederschlag.

Die Hydrochelidonsäure zeigt die Jodoformreaction nicht, während Chelidonsäure und Xanthochelidonsäure sie zeigen.

Oxydation der Hydrochelidonsäure. Fügt man zu einer mit überschüssigem Alkali versetzten Lösung von Hydrochelidonsäure nach und nach verdünnte Chamäleonlösung, so wird letztere schon bei gewöhnlicher Temperatur ziemlich rasch reducirt. Später geht die Reaction träger vor sich; wir betrachteten sie als beendet, wenn sich die Flüssigkeit selbst in zwei Stunden nicht mehr entfärbte. Sodann wurde von dem reichlich abgeschiedenen braunen Niederschlage abfiltrirt, mit Schwefelsäure angesäuert und mit Äther ausgeschüttelt. Dieser hinterliess beim Verdampfen einen krystallinischen Rückstand, in dem die Gegenwart von Oxalsäure mit Sicherheit nachgewiesen werden konnte. Flüchtige Säuren, wie Ameisensäure oder Essigsäure waren nicht gebildet worden, dieselben hätten sich durch einen sauren Geruch des Ätherextractes bemerkbar machen müssen. Wurde dieser letztere dagegen zur Entfernung der Oxalsäure mit essigsaurem Calcium und Essigsäure versetzt und die vom herausgefallenen Calciumoxalat abfiltrirte Lösung nach dem Ansäuern mit Schwefelsäure neuerdings mit Äther geschüttelt, so nahm dieser doch wieder einen krystallinischen Körper auf.

Derselbe schmolz nach dem Umkrystallisiren aus heissem Wasser unter theilweiser Sublimation bei 179·7—181·2, entwickelte bei stärkerem Erhitzen stark zum Husten reizende

Dämpfe und zeigte mit Eisen-, Silber-, Barium-, Blei- und Quecksilbersalzen sämmtliche Reactionen der gewöhnlichen Bernsteinsäure.

Als Producte der Oxydation von Hydrochelidonsäure durch Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung und bei gewöhnlicher Temperatur wurden demnach Oxalsäure und Bernsteinsäure nachgewiesen, ausserdem dürfte wohl auch noch Kohlensäure gebildet worden sein. Die Reaction verläuft wahrscheinlich nach der Gleichung

$$C_7H_{10}O_5 + 6O = C_2O_4H_2 + C_4H_6O_4 + CO_2 + H_2O.$$

Die Menge des verbrauchten Sauerstoffs und der gebildeten Oxalsäure wurde wie folgt quantitativ ermittelt.

0·1492 Grm. Hydrochelidonsäure verbrauchten 130 CC. Chamäleonlösung (vom Titre 1CC = 0·007737 Fe) statt der für 6 Atome O berechneten 124·2 CC. und lieferten durch Glühen des mittelst Calciumacetat und Essigsäure gefällten Oxalates 0·0480 Grm. CaO. Wäre genau ein Molekül Oxalsäure entstanden, so hätten 0·048 Grm. CaO erhalten werden müssen.

Reduction der Hydrochelidonsäure mit Jodwasserstoff. Erhitzt man Hydrochelidonsäure mit Jodwasserstoffsäure vom Sp. 127° in zugeschmolzenen Röhren auf 180°, so erfolgt keinerlei Einwirkung. Erhitzt man hingegen mit einem bedeutenden Überschuss von bei gewöhnlicher Temperatur gesättigter Jodwasserstoffsäure durch 10—12 Sunden auf 200—210°, so wird viel Jod abgeschieden und ein kleiner Theil der Säure wird, wie es scheint, bis zu Kohlenwasserstoff reducirt, während die Hauptmenge derselben in eine neue Säure $C_7H_{12}O_4$, in Pimelinsäure verwandelt wird. Wir destillirten zunächst das in dieser Weise erhaltene Reactionsproduct mit etwas Wasser, um den gebildeten petroleumartig riechenden Körper zu gewinnen, erhielten aber von letzterem zu wenig, um auf eine nähere Untersuchung eingehen zu können. Aus dem Destillationsrückstand wurde nach Entfernung der Jodwasserstoffsäure und des Jodes durch Abdampfen auf flachen Schalen die Pimelinsäure, fast ohne weiteres rein gewonnen. Durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser erhielten wir sie in tafelförmigen Krystallen. Diese wurden noch aus siedendem Benzol (in welchem sie im Gegensatze zur Hydrochelidonsäure leicht löslich sind) umkrystallisirt und schmolzen dann

bei 102·9—103·9° (corr.). Neuerliches Umkrystallisiren aus Wasser veränderte den Schmelzpunkt nicht mehr. Die Elementaranalyse ergab die Formel $C_7H_{12}O_4$.

0·3211 Grm. der zwischen Papier abgepressten Substanz verloren nichts beim Stehen über Schwefelsäure und gaben 0·2179 Grm. H_2O und 0·6154 Grm. CO_2.

Gefunden in 100 Theilen	Berechnet für $C_7H_{12}O_4$
C ..... 52·27	52·49
H ... 7·56	7·52

Eine concentrirte, mit Ammoniak neutralisirte Lösung der Säure gibt mit Chlorbarium keine Fällung, mit Chlorcalcium in der Kälte ebenfalls keine, wohl aber beim Erwärmen. Mit Kupfernitrat oder Zinkacetat entstehen krystallinische Niederschläge, ebenso mit Silbernitrat. Der letztere ist lichtbeständig.

Herr Prof. v. Lang hatte die Güte, Krystalle der freien Säure, die wir durch Verdunstung ihrer wässerigen Lösung erhalten hatten, zu untersuchen und theilt uns darüber Folgendes mit:

Krystallsystem monoklinisch.

Elemente $a : b : c = 3·691 : 1 : 2·058$

$ac = 103° 33'$

Beobachtete Formen (100), (001), (110), (111).

Die Krystalle sind tafelförmig durch das Vorherrschen der Flächen (100).

Von den bisher bekannten Pimelinsäuren stimmt die hier beschriebene am besten mit der von Dale und Schorlemmer[1] aus Suberon, ferner von Baeyer[2] aus Furonsäure erhaltenen überein, welche gewöhnlich als die normale Säure betrachtet wird.

Reduction der Chelidonsäure durch HJ.

Zur erschöpfenden directen Hydrogenisirung der Chelidonsäure schlossen wir dieselbe mit einem grossen Überschusse von Jodwasserstoffsäure (wir verwendeten die 100fache Gewichts-

[1] Ber. d. deutschen ch. Ges. 7. p. 806.

[2] Daselbst 10. p. 1358.

menge) in ein Rohr ein und erhitzten dieses durch 10—12 Stunden auf 200—210°. Nach dem Erkalten war der Rohrinhalt stark braun gefärbt, während einzelne Öltröpfchen auf der Flüssigkeit schwammen. Durch Destillation mit Wasser konnte eine sehr geringe Menge eines petroleumartig riechenden Körpers erhalten werden, der wohl identisch ist mit dem gelegentlich der Reduction der Hydrochelidonsäure erhaltenen Producte. Die weitere Verarbeitung des Destillationsrückstandes geschah genau in der schon früher beschriebenen Weise und lieferte auch denselben Körper: Pimelinsäure, die an Aussehen, Löslichkeit und Schmelzpunkt als solche erkannt wurde.

Reduction der Xanthochelidonsäure durch Natriumamalgam.

Wir haben schon früher angeführt, dass Lietzenmayer ein Reductionsproduct der Chelidonsäure durch Behandlung derselben mit Natriumamalgam und Wasser, unter theilweiser Abstumpfung des Alkalis zu erhalten suchte. Er beschreibt die von ihm derart dargestellte Substanz als eine in Wasser sehr leicht lösliche syrupöse Säure. Es gelang ihm nicht, dieselbe oder auch nur eines ihrer übrigens nicht krystallisirenden Salze in analysirbaren Zustand zu bringen. Die folgenden Versuche machen es wahrscheinlich, dass Lietzenmayer's Product im Wesentlichen aus Hydroxanthochelidonsäure bestand.

Wir trugen behufs Reduction der Xanthochelidonsäure Natriumamalgam portionenweise in die gelbe Lösung ein, die man durch Stehenlassen von Chelidonsäure mit überschüssiger Natronlauge erhält, und liessen die Reaction sich bei gewöhnlicher Temperatur vollziehen, bis nach etwa zwei bis drei Tagen die Flüssigkeit vollständig farblos geworden war.

Das vom Quecksilber abgegossene Reactionsproduct wurde nun mit Essigsäure neutralisirt, eingedampft und der dickliche, viel essigsaures Natron enthaltende Rückstand reichlich mit Alkohol versetzt. Dieser bewirkte eine starke flockige Fällung, die sich nach einiger Zeit zu zähen, halbflüssigen Tröpfchen vereinigte. Die klare, alkoholische Lösung, die Hauptmenge des essigsauren Natrons enthaltend, wurde abgegossen, die Fällung in wenig heissem Wasser gelöst und wieder mit Alkohol gefällt.

Nach zwei- bis dreimaliger Wiederholung dieser Operationen war der Niederschlag frei von Natriumacetat, er löste sich ausserordentlich leicht in Wasser und bestand aus einem neutral reagirenden Natronsalz. Seine wässerige Lösung gab weisse, amorphe Niederschläge mit Blei-, Silber- und Mercurosalzen, reducirte weder Fehling'sche Lösung, noch auch eine mit Ammoniak versetzte Silberlösung. Bemerkenswerth ist eine blaue Färbung, welche auf Zusatz von Kalilauge und Kupfersulfat entsteht, ein Verhalten, welches an das der Weinsäure erinnert.

Ein Theil des Natriumsalzes wurde einer fractionirten Fällung mit Silbernitrat unterworfen und in den vier erhaltenen Silbersalzfractionen Metallbestimmungen ausgeführt. Es gaben:

0·2135 Grm. der ersten Fraction 0·1155 Grm. Ag, das ist 54·10%.
0·2186 Grm. derselben Fraction 0·1186 Grm. Ag, das ist 54·25%.
0·1878 Grm. der zweiten Fraction 0·0956 Grm. Ag, das ist 50·91%.
0·2626 Grm. der dritten Fraction 0·1327 Grm. Ag, das ist 50·53%.
0·1334 Grm. der sehr kleinen vierten Fraction 0·0678 Grm. Ag, das ist 50·82%.

Es zeigte also der zuerst ausfallende Niederschlag einen weit höheren Silbergehalt als die folgenden. Die Ursache mag in der Gegenwart von etwas Oxalsäure liegen, welche Säure in der durch Zersetzung des Silbersalzes mit Schwefelwasserstoff erhaltenen Lösung leicht durch ihre charakteristischen Reactionen erkannt werden konnte.

Nachdem die letzten Silbersalzfractionen annähernd den gleichen Metallgehalt aufwiesen, schien der eingeschlagene Weg zu einer Reindarstellung des Reductionsproductes geeignet und wir unterwarfen desshalb eine etwas grössere Menge des Natriumsalzes derselben Behandlung. Wir stellten drei Fractionen dar, von denen wir die erste, als jedenfalls Oxalsäure enthaltend, beseitigten und die zweite und dritte wieder der Analyse unterzogen.

0·2567 Grm. der über Schwefelsäure getrockneten zweiten Fraction gaben 0·1332 Grm. Ag.
0·2936 Grm. der ebenfalls über H_2SO_4 getrockneten dritten Fraction gaben nach Kopfer verbrannt 0·2209 Grm. CO_2, 0·0644 Grm. H_2O und 0·1491 Grm. Ag.
0·3597 Grm. derselben Substanz gaben ebenso 0·2690 Grm. CO_2, 0·0772 Grm. H_2O und 0·1821 Grm. Ag.

	Gefunden in 100 Theilen			Berechnet für $Ag_2C_7H_{10}O_7$
	II. Fraction	III. Fraction		
Ag	51·89	50·78	50·63	51·16
C	—	20 52	20·40	19·91
H	—	2·44	2·39	2·37

Die Analysen stimmen annähernd auf ein Silbersalz $Ag_2C_7H_{10}O_7$, entsprechend einer Säure $C_7H_{12}O_7$, welche man als Trioxypimelinsäure auffassen könnte. Durch Zerlegung des Silbersalzes mittelst Schwefelwasserstoff erhielten wir die freie Säure, wir wollen sie vorläufig Hydroxanthochelidonsäure nennen, in Gestalt eines ganz farblosen, zähen Syrups, der selbst bei langem Stehen an der Luft, oder über Schwefelsäure keine Spur von Krystallisation zeigte. Eine Reihe von Versuchen, die wir zur Klarstellung ihrer Constitution unternommen haben, scheiterte an der Unmöglichkeit irgend eines der Derivate krystallisirt zu erhalten. Die Einwirkung von Jodwasserstoff zeigte jedoch, dass die Säure wohl dieselbe Kohlenstoffverkettung besitzt wie die Hydrochelidonsäure.

Reduction der Hydroxanthochelidonsäure durch HJ. Wir erhitzten etwas Natriumsalz der Hydroxanthochelidonsäure mit einem grossen Überschuss von gesättigter Jodwasserstoffsäure durch etwa 10 Stunden auf 200—210°. Auch hierbei wurde etwas des petroleumartig riechenden Körpers, der schon bei der Reduction der Hydrochelidonsäure erwähnt worden ist, gebildet. Das Reactionsproduct wurde zur Entfernung dieses letzteren mit etwas Wasser destillirt, hierauf durch Abdampfen von Jod und Jodwasserstoffsäure befreit, in etwas Wasser aufgenommen, mit Schwefelsäure angesäuert und mit Äther ausgeschüttelt. Der Ätherextract lieferte aus Wasser umkrystallisirt eine Substanz vom Aussehen der schon früher beschriebenen Pimelinsäure, deren Schmelzpunkt bei 103° gefunden wurde.

Trockene Destillation der Chelidonsäure.

Es wurde eingangs erwähnt, dass die beim Erhitzen der Chelidonsäure auftretenden Spaltungsproducte schon von früheren Forschern bemerkt wurden. Man hat aber seine Aufmerksamkeit gewöhnlich auf die nicht flüchtigen Körper gerichtet. That-

sächlich entsteht aber aus der Chelidonsäure bei circa 240° unter Abspaltung von zwei Molekülen Kohlensäure eine destillirbare, schon unter 240° siedende Substanz, während nur wenig einer kohligen Materie zurückbleibt. Vielleicht dürfte es gelingen, durch genauere Regulirung der Temperatur ein durch Eliminirung von einem Molekül CO_2 aus Chelidonsäure entstehendes Product zu erlangen, worauf auch verschiedene, von uns gemachte Beobachtungen hinweisen. Die Ausführung unserer Versuche geschah in folgender Weise. 10 Grm. Chelidonsäure wurden in einer kleinen Retorte im Metallbad auf circa 240° erhitzt. Es entwickelten sich alsbald Ströme von Kohlendioxyd und es begann eine dickliche, farblose, stark lichtbrechende Flüssigkeit überzudestilliren. Gleichzeitig war in der Retorte die vorübergehende Bildung eines weissen krystallinischen Sublimates zu beobachten, das jedoch gegen Ende der Operation wieder vollständig verschwand und vielleicht aus dem erwähnten Zwischenproducte bestehen mochte. Die Menge des erhaltenen Destillates betrug etwa 3·5 Grm.; es wurde aus einem kleinem Kölbchen für sich destillirt, wobei es bei etwa 215° unter Rücklassung eines geringen kohligen Rückstandes überging. Es erstarrte alsbald krystallinisch und zeigte dann einen Schmelzpunkt von circa 32·5 (uncorrigirt). Der Körper ist ausserordentlich leicht löslich in Wasser, besitzt neutrale Reaction, wird durch KOH gelb gefärbt, gibt beim Erwärmen mit letzterem und etwas Jod Jodoform und reducirt Fehling'sche Lösung. Mit wässerigem Ammoniak abgedampft, liefert er Oxypyridin, welches wir auch auf anderem Wege aus Chelidonsäure erhalten und über welches wir schon in einer vorläufigen Mittheilung kurz berichtet haben.[1] Die Übereinstimmung des Siede- und Schmelzpunktes unserer neuen Substanz mit den von Ost für das aus Komansäure erhaltene Pyrokoman[2] gefundenen macht zweifellos, dass wir denselben Körper in Händen hatten. Nachdem Ost mit der Untersuchung dieser Substanz beschäftigt ist, verzichteten wir vorläufig auf ein weiteres Studium dieses interessanten Körpers.

---

[1] Monatshefte (1883) p. 339.

[2] Journ. f. pr. Ch. 29, p. 63.

Constitution der Chelidonsäure.

Wenn die vorstehenden Resultate auch noch keineswegs die Untersuchung der Chelidonsäure abschliessen oder erschöpfen, so lassen sich doch, wie uns scheint, schon mit vieler Wahrscheinlichkeit einige Schlüsse auf die Constitution der untersuchten Säure darauf gründen.

Die Chelidonsäure ist eine zweibasische Säure. Es ergibt sich dies nicht nur daraus, dass alle Argumente, die in früherer Zeit für ihre Tribasicität aus der Existenz der gelben, angeblich dreibasischen Salze abgeleitet wurden, hinfällig geworden sind, seitdem wir gezeigt haben, dass diese Salze nicht der Chelidonsäure, sondern einer anderen Säure (Xanthochelidonsäure) entsprechen, sondern auch aus der Darstellung der beiden Äther, des neutralen Äthers und der Äthersäure und endlich aus dem Nachweise, dass die durch Reduction in glatter Weise daraus hervorgehenden Säuren (Hydrochelidonsäure und Pimelinsäure) zweibasische Säuren sind.

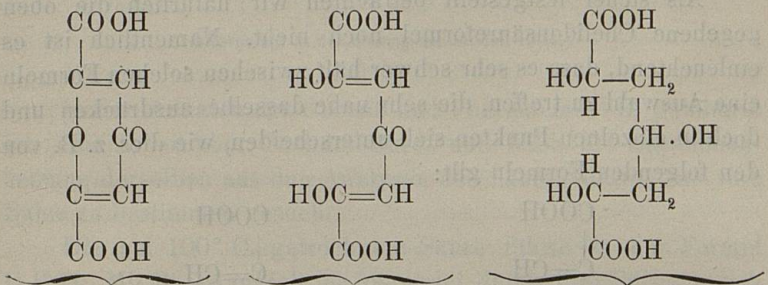
Die Reduction zu Pimelinsäure, für welche eine normale Structur mit vieler Wahrscheinlichkeit anzunehmen ist, lässt ferner den Schluss zu, dass in der Chelidonsäure die Kohlenstoffatome zu einer einfachen Kette (ohne Seitenketten) angeordnet sind.

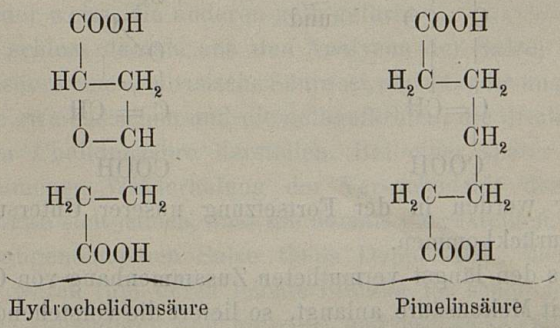
Die Spaltung der Chelidonsäure beim Kochen mit Kalk in zwei Moleküle Oxalsäure und ein Molekül Aceton lässt sich schwerlich in einfacherer Weise erklären, als wenn man annimmt, dass die beiden Kohlenstoffatome, die zunächst an die beiden Carboxyle gebunden sind, mit diesen als Oxalsäure austreten, sobald durch eine Anlagerung der Elemente des Wassers ihnen die dazu nöthigen Atome zugeführt werden, während zugleich bei demselben Hergang die von dem Chelidonsäuremolekül noch restirenden 3C sich als Aceton abspalten. Damit aber dies möglich sei, muss der Sauerstoff im Chelidonsäuremolekül in geeigneter Weise vertheilt und in diesem das Aceton wie die Oxalsäure gewissermassen schon vorgebildet enthalten sein.

Endlich muss eine Formel der Chelidonsäure auch der Bedingung genugthun, dass sie die Umwandlung in Xanthochelidonsäure durch Anlagerung der Elemente des Wassers ver-

stehen lässt, und dass dabei letztere Säure als vierbasische Säure erscheint, die so beschaffen ist, dass sie ausnehmend leicht in Aceton und zwei Moleküle Oxalsäure zerfallen kann.

Allen diesen Bedingungen scheint uns die in unserer vorläufigen Mittheilung bereits vorgeschlagene Chelidonsäureformel zu entsprechen, neben die wir die wahrscheinlichen Formeln ihrer wichtigsten vorstehend besprochenen Derivate stellen.





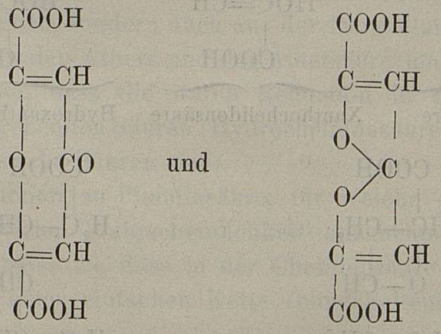
Dass die Xanthochelidonsäure sich leicht wieder in Chelidonsäure verwandeln lässt, dass sie sich wie eine schwache vierbasische Säure verhält, dass sie endlich unter dem Einfluss von Basen sich in zwei Moleküle Oxalsäure und Aceton spaltet, ist nach dem gegebenen Ausdruck ihrer Constitution leicht zu verstehen.

Die vielleicht etwas auffällige Formel der Hydrochelidonsäure findet in der Betrachtung ihrer Oxydationsproducte, als welche wir Oxalsäure und Bernsteinsäure nachgewiesen haben, eine Unterstützung.

Auffallend kann es vielleicht erscheinen, dass wir zwei doppelte Bindungen in der Chelidonsäure annehmen, während

doch weder die Säure noch ihr Äther Brom additionell zu binden vermögen. Doch mag daran erinnert werden, dass derselbe Einwurf sich auch gegen die üblichen Formeln des Benzols und Thiophens erheben lässt. Nimmt man aber bei diesen Körpern durchaus einfache Kohlenstoffbindungen (die sogenannte Prismenformel des Benzols) an, so lassen sich dann analoge Betrachtungen auch auf die Chelidonsäure anwenden.

Als sicher festgestellt betrachten wir natürlich die oben gegebene Chelidonsäureformel noch nicht. Namentlich ist es einleuchtend, dass es sehr schwer hält zwischen solchen Formeln eine Auswahl zu treffen, die sehr nahe dasselbe ausdrücken und doch in einzelnen Punkten sich unterscheiden, wie dies z. B. von den folgenden Formeln gilt:



Wir werden in der Fortsetzung unserer Untersuchungen darauf zurückkommen.

Was den längst vermutheten Zusammenhang von Chelidonsäure mit Mekonsäure anlangt, so liefert die vorstehende Untersuchung dafür einen experimentellen Beleg, insofern der durch trockene Destillation von Chelidonsäure erhaltene Körper offenbar mit Ost's Pyrokoman (indirect aus Mekonsäure gewonnen) identisch ist. Ein weiterer Beleg liegt in dem Umstande, dass Ost von Mekonsäure ausgehend zu demselben Oxypyridin gekommen ist, das wir früher aus Chelidonsäure erhalten haben. Die Vorstellung, die wir uns von der Constitution des Pyrokomans machen, ist aus der angeführten Chelidonsäureformel unmittelbar ersichtlich.

Untersuchung über Chelidonsäure.

Von **Jos. Ud. Lerch.**

(Vorgelegt in der Sitzung am 10. Juli 1884.)

In den Annalen der Chemie und Pharmacie LVII. publicirte ich eine Arbeit über Chelidonsäure, und habe die Zusammensetzung derselben aus den Analysen des Säurehydrates und ihre Salze zu bestimmen gesucht.

Die bei 100° C. getrocknete Säure führte zu der Formel $C_7H_4O_6$. Mit Basen erhielt ich zweierlei durch ihre Färbung sich wesentlich von einander unterscheidende Salze. Die einen waren farblos oder weiss, die anderen gelb gefärbt.

Ich schloss damals aus den Analysen der Salze, dass die Chelidonsäure eine dreibasische Säure sei, und dass die ungefärbten Salze die zweibasischen und die gelbgefärbten, die dreibasischen Salze der Chelidonsäure darstellen. Bei einer später darnach vorgenommenen Wiederholung der Versuche mit den gelben Salzen ergab sich jedoch, dass die damals dargestellten, als dreibasisch angenommenen Salze theils Doppelsalze, theils Salzgemenge waren (auf deren leichte Bildung ich schon in meiner damaligen Abhandlung wohl hinwies), und dass diese gelben Salze in reinem Zustande Verbindungen darstellen, welche nicht mehr der Chelidonsäure, sondern einer anderen aus ihr entstandenen gelbgefärbten Säure zukommen, und somit die Chelidonsäure keine dreibasische, sondern blos eine zweibasische Säure sei.

Diese Erkenntniss bewog mich, die Untersuchung in dieser Richtung wieder aufzunehmen und auch noch weitere Studien behufs einer näheren Kenntniss der Chelidonsäure, ihrer Derivate und Zersetzungsproducte vorzunehmen.

Ich arbeitete seit damals an dieser mir gestellten Aufgabe weiter, leider mit häufig länger andauernden Unterbrechungen, welche durch anderweitige amtliche Arbeiten und nicht minder

auch aus Mangel an dem kostspieligen Material veranlasst wurden.

Ich sammelte seit dieser Zeit interessante Untersuchungsresultate, häufte sie in meinen Arbeitsbüchern auf, um das Ende dieser meiner wissenschaftlichen Thätigkeit womöglich mit einer möglichst vollständigen Kenntniss der Chelidonsäure und ihrer etwaigen Beziehung zur Mekonsäure abzuschliessen.

Dies war auch der Grund, warum ich diese Arbeit nicht partienweise — wie dies häufig von den Chemikern behufs Sicherstellung der Priorität geübt wird — publicirte, und desshalb liessen mich auch die inzwischen erschienenen Publicationen von Hutstein,[1] Wilde,[2] Sandov,[3] Lietzenmayer[4] über Chelidonsäure ruhig, obgleich ich zum Theil zu denselben, zum Theil zu abweichenden Resultaten gelangt war. Sämmtliche von ihnen angegebene Facta waren jedoch schon mehrere Jahre vorher in meinen Arbeitsprotokollen deponirt.

Ich betrachtete diese Arbeit auch nicht als ein Geheimniss, und theilte sie mehreren befreundeten Chemikern, darunter auch meinem verehrten Herrn Collegen Prof. Lieben mit, als er im Jahre 1871 nach Prag kam; ich nahm namentlich ihm gegenüber keinen Anstand, eingehende Mittheilungen zu machen und ihm auch sämmtliche bereits analysirten Präparate vorzuzeigen und mit denselben sogar einzelne charakteristische Reactionen — und zwar den Zerfall der Chelidonsäure in Aceton und Oxalsäure durch Ätzkali und die rothe Färbung der Bromchelidammsäure mit Eisenchlorid — auszuführen.

Obgleich ich damals schon erkannte, dass mein ursprüngliches Programm für diese Arbeit zu weit gefasst war, so hätte ich mich noch immer nicht entschliessen können, die Resultate dieser heute noch nicht beendeten und desshalb auch lückenhaften Arbeit zusammenzufassen und sie zu veröffentlichen, wenn ich nicht, durch die vorläufige Mittheilung von Adolf Lieben[5] etwas unangenehm berührt, dazu gedrängt worden wäre, in denen ein

---

[1] Centralblatt 1851, S. 400.

[2] Annalen d. Chem. u. Pharm. Bd. CXXVII, S. 160.

[3] und [4] Inauguraldissertation.

[5] Berichte d. deutsch. chem. Gesellschaft 1883, Nr. 9.

wesentlicher Theil meiner Arbeit, welcher ihm aus meinen gemachten Mittheilungen und den vorgewiesenen Präparaten bekannt geworden war, deponirt wäre, deren Priorität er sich durch die vorläufigen Mittheilungen zu vindiciren keinen Anstand nahm.[1]

Die Untersuchung nahm eine lange Zeit in Anspruch, da sich die Chelidonsäure als ein Atomcomplex erwies, welcher die Entstehung einer Reihe interessanter Derivate und Zersetzungsproducte bedingt, deren nähere Kenntniss aber nothwendig war, um endlich ein klares Bild über die Constitution desselben zu erlangen.

Die Chelidonsäure wird nämlich:

1. Durch Alkalien leicht in eine andere gelbgefärbte Säure, welche mit Eisenchlorid eine der Mekonsäure ähnliche Reaction gibt und die ich Chelihydronsäure nennen will, umgewandelt, zerfällt aber ebenso leicht in Oxalsäure und Aceton.

2. Die Einwirkung von Haloiden bewirkt ebenfalls einen analogen Zerfall in Oxalsäure und entsprechende Acetone oder auch in Jodoform.

3. Durch Ammoniak entsteht eine stickstoffhaltige Säure: Chelidammsäure — Lieben und Haitinger bezeichnen sie als Oxypyridindicarbonsäure — welche so wie deren Haloidderivate mit Ausnahme der Jodchelidammsäure bei höherer Temperatur in Kohlensäure und die entsprechenden Amide (Chelamide Oxypyridine) zerfallen. Mit Anilin entsteht ein analoges Anilid.

4. Wendet man bei der Umwandlung der Chelidonsäure statt Ammoniak Schwefelammonium an, so bildet sich neben der Chelidammsäure eine schwefelhaltige Säure in kleiner Menge, deren Kalksalz sich durch seine grüne Farbe auszeichnet.

5. Bei der Abscheidung der Säure aus den gelben, nämlich den chelihydronsauren Salzen, entsteht wieder eine andere schwefelhaltige Säure, deren Salze durch ihre rothe Farbe markirt sind, und endlich

6. bildet sich eine dritte schwefelhaltige Verbindung bei der Behandlung des chelidonsauren Kalkes mit Calciumhydrosulfid,

[1] Lange vor dieser Zeit war die Untersuchung über den Zerfall der Chelidonsäure in Aceton oder Bromaceton und Oxalsäure, über die Chelidammsäure sowie ihre Brom-, Chlor- und Jodderivate, das Amid (Oxypyridin) und Anilid etc. beendet und A. Lieben von mir bekannt.

deren krystallisirtes Kalksalz durch Säuren in oxalsauren Kalk und einen flüchtigen, stark nach Asa foetida riechenden Körper zerfällt, welcher soeben untersucht wird und möglicherweise Schwefelaceton (?) ist.

7. Bei der Behandlung der Chelidonsäure mit Jodwasserstoffsäure und amorphem Phosphor entsteht eine in schönen Prismen krystallisirte Hydrochelidonsäure.

8. Bei der trockenen Destillation zerfällt die Chelidonsäure in Kohlensäure und das Anhydrid einer Pyrosäure, welche ich Chelsäure nennen will; diese gibt mit Eisenchlorid gleiche Reactionen wie die Mekonsäure und wie die Chelihydronsäure. Aus dem Anhydrid lässt sich mit Ammoniak auch das Chelamid — Oxypyridin — darstellen und ich glaube nicht zu irren, wenn ich annehme, dass auf dessen Rechnung das Entstehen des Chelamids aus der Chelidammsäure zu stehen kommt.

Die meisten dieser Producte sind bereits untersucht, und behalte mir die Untersuchung und die Publication in dem späteren Abschnitte meiner Abhandlung vor.

Als Material zu dieser ganzen nachfolgenden Arbeit habe ich mir die Chelidonsäure nach der ursprünglichen von Probst angegebenen Methode wiederholt dargestellt.

Als die günstigsten Verhältnisse bei der Fällung des aus dem zerstossenen Chelidoniumkraute ausgepressten coagulirten und filtrirten Saftes erwiesen sich auf 1 Liter Saft 40 CC. mit gleichen Theilen Wasser verdünnter Salpetersäure zum Ansäuren des Saftes und 120 CC. kalt gesättigte Lösung von Bleinitrat als Fällungsmittel.

Das krystallinisch ausgeschiedene und mit Wasser, welches mit etwas Salpetersäure angesäuert war, ausgewaschene chelidonsaure Blei wurde mit Schwefelwasserstoff zersetzt, mit Kreide neutralisirt und das umkrystallisirte Kalksalz mittelst eines Überschusses von Salzsäure zersetzt und durch Umkrystallisiren die Säure rein erhalten.

Die Zersetzung des Bleisalzes mit Schwefelwasserstoff geht wohl langsam vor sich, sie ist aber vorzuziehen der Behandlung mittelst Schwefelcalcium oder Schwefelammon, weil hiebei leicht die Zersetzung der Säure in Aceton und Oxalsäure oder die Bildung der stickstoffhältigen Chelidammsäure stattfindet. Die

Ausbeute an reiner Säure war nicht jedesmal gleich gross, sie betrug aber immer etwas mehr als 1 Grm. aus einem Kilo des Saftes.

Chelidonsaurer Äthyläther.

Die Chelidonsäure gibt mit Äthyl zwei Verbindungen: einen neutralen und einen sauer reagirenden Äther. Sie entstehen leicht nach den gewöhnlichen Darstellungsweisen, entweder durch Einleiten von Chlorwasserstoff in ein Gemenge von Alkohol und Chelidonsäure oder durch Erhitzen einer Mischung von Chelidonsäure, Schwefelsäure und Alkohol.

Ich befolgte die zweite Methode. Es wurden gleiche Theile von Chelidonsäure und Schwefelsäure gemischt, eine entsprechende Menge Alkohol zugesetzt und das Ganze eine kurze Zeit bei mässiger Siedhitze erhalten. Die dickliche, schwach gebräunte Flüssigkeit wurde dann mit Wasser versetzt, wobei sie zu einem Brei von Krystallen erstarrte. Die von der Mutterlauge getrennten Krystalle wurden in Wasser gelöst, mit Natriumcarbonat entsäuert, in Äthyläther aufgenommen und der auskrystallisirte Äther aus Weingeist umkrystallisirt.

Der Äther krystallisirt in ungefärbten Nadeln oder grösseren rhombischen Prismen; er ist in Äther, Alkohol und Wasser leicht löslich und reagirt neutral.

Der Schmelzpunkt desselben liegt bei 62° C. und erstarrt erst bei nahezu 30° C.

Die Analyse des im Vacuum getrockneten Äthers, wobei er an Gewicht nichts verlor, ergab:

0·2815 Grm. Substanz, 0·568 Grm. CO_2 und 0·132 Grm. H_2O.

	Berechnet für $C_7H_2O_6(C_2H_5)_2$	Gefunden
C =	55·00%	55·02%
H =	5·00	5·21

Äthylchelidonsäure.

Entsteht beim Kochen der wässerigen Lösung des neutralen Äthers. Wird nämlich die wässerige Lösung längere Zeit in der

Siedhitze erhalten, so nimmt sie bald eine saure Reaction an und enthält dann die Ätherchelidonsäure, welche beim Abdampfen in ungefärbten Nadeln herauskrystallisirt.

Die Äthylchelidonsäure bildet sich auch manchmal bei der Bereitung des neutralen Äthers nebenbei, und stellt jenen Theil des Productes dar, welcher bei der Auflösung des Äthers in Schwefeläther als schwerlöslich zurückbleibt.

Die Äthylchelidonsäure krystallisirt in ungefärbten Nadeln, sie schmilzt zwischen 182—184° C. und ist in Äther schwerlöslich, in heissem Wasser und Alkohol löst sie sich in beträchtlicher Menge auf und krystallisirt beim Abkühlen wieder in Nadeln heraus.

Die Lösungen reagiren sauer und geben mit Silbernitrat schief rhombische Prismen des äthylchelidonsauren Silbers, welches in Wasser löslich ist und sich ohne Zersetzung umkrystallisiren lässt.

Mit Bleizuckerlösung entsteht in der warmen wässerigen Lösung kein Niederschlag, die Flüssigkeit nimmt dabei einen Stich ins Gelbe und beim Abkühlen krystallisiren lange, verfilzte Nadeln des Äthylchelidonbleis heraus, welches mit Ammoniak gelb gefärbt wird.

Die Analyse des Silbersalzes, welches bei 100° getrocknet nichts an Gewicht verlor, ergab:

0·490 Grm. Substanz, 0·162 Grm. Ag.

	Berechnet für $C_7H_2O_6\{^{C_2H_5}_{Ag}$	Gefunden
Ag =	33·85%	33·06%

Wird das neutrale Äthylchelidonat in Alkohol unter Zusatz von wenig Äther gelöst und die Lösung mit einem gleichen Volum Wasser gemischt und dann etwas Ammoniak zugesetzt, so nimmt die Flüssigkeit sofort eine gelbliche Färbung an; auf grösseren Zusatz von Ammoniak wird sie stärker gelb gefärbt und dichroitisch. In kurzer Zeit trübt sie sich und es scheiden sich aus ihr weisse, sternförmig vereinigte Nadeln, welche, mit Wasser und Alkohol gewaschen, das Amid der Chelidonsäure darstellen.

Dieses bildet feine, weisse Nadeln, es ist in Wasser, Alkohol und Äther unlöslich, von Salpetersäure wird es nicht angegriffen, Schwefelsäure löst es in der Wärme auf, durch Zusatz von Wasser scheidet es sich wieder aus.

Mit Kalilauge behandelt, wird es unter Ammoniakentwicklung zersetzt und in eine morgenrothe Flüssigkeit, dem Kaliumsalze der Chelihydronsäure, umgewandelt.

Die Analyse der mir zu Gebote stehenden Substanz verunglückte, und ich kann daher leider keine analytischen Resultate ihrer Zusammensetzung, welche der Formel:

$$C_7H_2O_4\begin{cases}NH_2\\NH_2\end{cases}$$

entsprechen würde, geben.

Einwirkung der Alkalien auf Chelidonsäure und Bildung der Chelihydronsäure $C_7H_6O_7$.

Wie bereits oben erwähnt, wird die Chelidonsäure durch Einwirkung fixer Alkalien in eine andere Säure überführt, deren Salze gefärbt sind.

Neutralisirt man die Chelidonsäure genau mit Alkalien, z. B. mit kohlensaurem Kali oder Ätzkali, so entsteht das ungefärbte und in Nadeln krystallisirte Kaliumsalz $C_7H_2O_6 + 2K$ derselben.

Wird dagegen ein Überschuss von Ätzkali zugesetzt, so nimmt die ungefärbte Lösung schon auf einen kleinen Überschuss des Alkalis eine gelbe Farbe an, und erlangt bei hinlänglichem Zusatze, beiläufig der doppelten Menge der Kalilauge, nach kurzem Stehen bei gewöhnlicher Temperatur eine dunkel gelbrothe Farbe, nicht unähnlich einer concentrirten Lösung von Kaliumbichromat.

In diesem Zustande enthält sie keine Chelidonsäure mehr, sondern das Kaliumsalz der durch Aufnahme der Elemente von H_2O neu entstandenen gelben Säure der Chelihydronsäure.

Lässt man die alkalische Lösung längere Zeit stehen, so verblasst nach und nach die gelbe Farbe derselben, es tritt Zersetzung ein, erkennbar an dem sich entwickelnden Geruche von Aceton und daran, dass sich in der Flüssigkeit Oxalsäure befindet;

bei längerem Stehen wird die Lösung ganz ungefärbt und endlich krystallisirt oxalsaures Kalium allein heraus.

Bei diesem Processe zerfällt sie unter Aufnahme von $3H_2O$ glatt in Aceton und Oxalsäure

$$C_7H_4O_6 + 3H_2O = C_3H_6O + 2C_2O_4H_2.$$

Dieser Zerfall der Chelidonsäure geht beim Erwärmen rascher vor sich. Behufs der Constatirung des Acetons wurde die Zersetzung der Chelidonsäure mittelst Ätzkalilauge in einem Kolben vorgenommen, das gebildete Aceton abdestillirt und mittelst Trocknens über Chlorcalcium und Rectification rein erhalten.

Das Destillat hatte alle chemischen und physikalischen Eigenschaften des Acetons; der Siedepunkt lag bei 57° C. Mit Natriumsulfit entstand die für Aceton charakteristische in Schuppen krystallisirte Verbindung.

Diese Analyse,[1] ausgeführt im Jahre 1855 am 23. Februar, ergab:

I. 0·1373 Grm. Substanz, 0·3098 Grm. CO_2, 0·128 Grm. H_2O.
II. 0·124 „ „ 0·282 „ „ 0·1166 „ „

und führte zu der Formel C_3H_6O.

	Berechnet	Gefunden	
		I	II
C =	62·07%	61·54%	62·02%
H =	10·34	10·36	10·45

Eine analoge Zersetzung der Chelidonsäure, wie sie beim Überschuss von Ätzkali in Oxalsäure und Aceton stattfindet,

[1] Lieben führt in seinen vorläufigen Mittheilungen an: Ich hätte ihm die Beobachtung mitgetheilt, dass sich bei der Zersetzung der Chelidonsäure durch Alkalien ein eigenthümlicher, einigermassen acetonähnlicher Geruch entwickelt.

Diesen Passus will ich gerne auf Rechnung einer leicht möglichen Vergesslichkeit des Herrn Lieben stellen und bemerke, dass ich bei der mündlichen Mittheilung im Jahre 1871 über die Natur des Geruches keinen Zweifel haben konnte, nachdem ich das bei dem Zerfall der Chelidonsäure durch Alkalien sich bildende Aceton bereits im Jahre 1855 untersucht und als solches constatirt habe.

erfolgt auch bei der Behandlung derselben mit Brom und Chlor. Neben Oxalsäure treten gechlorte und gebromte Acetone auf.

Ein auch im Jahre 1855 mit 2 Grm. Chelidonsäure quantitativ vorgenommener Versuch, welchen auch Wilde ausgeführt hat,[1] ergab neben Pentabromaceton C_3HBr_5O 2·05 Grm. Oxalsäure. Die Theorie erfordert 2·0 Grm.; der Zerfall geht wie bei der Zersetzung mit KOH glatt vor sich.

Analog den Ätzalkalien wirken auch die alkalischen Erden auf die Säure zersetzend ein; wird nämlich die Säure oder ihre Salze mit Kalk oder Barytwasser im Überschuss behandelt, so entstehen ebenfalls citrongelbe Verbindungen. Das Kalksalz scheidet sich in kugelförmigen, den Stärkemehlkörnern ähnlichen Formen aus. Bei längerer Einwirkung oder Anwendung von Wärme tritt aber auch der Zerfall derselben in Aceton und oxalsaurem Kalk oder Baryt auf.

Näher bemerkenswerth ist die Einwirkung von Kalilauge auf das chelidonsaure Calcium. Wird dieses Salz in Wasser angerührt und eine dem Salze nahezu gleiche Menge in Wasser gelösten Ätzkalis nach und nach zugesetzt, so färbt sich dasselbe an den mit der Kalilauge berührten Stellen sofort gelb, und löst sich auf hinreichenden Zusatz der Kalilauge nach und nach vollständig auf.

Die Lösung nimmt in dem Verhältnisse, als sich das Kalksalz löst, eine gelbe Färbung und eine dicke, schleimige, dem Eiweiss nicht unähnliche Consistenz an, und ist endlich dasselbe in der Kalilauge vollständig gelöst, so stellt das Ganze eine gelbe, durchsichtige, geléeartige Masse dar; dieses Gelée lässt sich schneiden.

Wird es in diesem Zustande längere Zeit liegen gelassen, so treten an mehreren Stellen derselben weisse Punkte auf, die sich nach und nach vermehren, und endlich verwandelt sie sich in eine gelblichweisse, emailartige Masse.

Dieser Vorgang ist nicht unähnlich der Coagulation des Eiweisses und die Masse äusserlich vom coagulirten Eiweisse kaum zu unterscheiden.

Das Gelée ist in Wasser vollständig löslich; auf den Zusatz fünf- bis zehnfacher Wassermenge bleibt die Flüssigkeit noch

---

[1] Wilde, Annal. d. Chem. Bd. 127, S. 164.

dickflüssig wie Gummischleim, erst nach hinreichendem Zusatz von Wasser wird die Lösung dünnflüssig.

Die Lösung ist blass gelb gefärbt, dichroitisch, riecht nicht nach Aceton und enthält auch keine Oxalsäure. Der Zerfall der Chelidonsäure tritt hiebei nicht so rasch ein, wie es bei der Einwirkung der Kalilauge auf die Chelidonsäure der Fall ist; das gebildete Kalikalksalz ist widerstandsfähiger. Wird nun die alkalisch reagirende Lösung mit Säuren, Essig- oder Salpetersäure neutralisirt, so entstehen in derselben mit Silber-, Blei-, Baryt- und Kalksalzen etc. schön citrongelb gefärbte Fällungen, Verbindungen der neu entstandenen Chelihydronsäure genau so, wie mit der gelben Flüssigkeit nach Behandlung der Chelidonsäure mit Kalilauge.

Die Umwandlung des chelidonsauren Calciums $C_7H_2O_6Ca$ in die gelbgefärbte Verbindung der Chelihydronsäure wird einfach durch die Aufnahme von Kaliumhydroxyd bedingt.

Diese Kalikalkverbindung fand ich als geeignetes Material zu der Abscheidung der gelben Säure und Darstellung ihrer Salze, weil sie schwerer zersetzbar ist, und die eventuell eintretende Zersetzung durch die Abscheidung von oxalsaurem Kalk leicht in Erscheinung tritt, wogegen bei der aus Chelidonsäure mit Kalilauge entstandenen gelben Kaliumverbindung die Zersetzung in Aceton und Oxalsäure rascher eintritt und der Beginn derselben äusserlich nicht oder erst zu spät beobachtet werden kann.

Die Überführung der Chelidonsäure in die gelbe Säure findet aber nicht allein statt durch Einwirkung von Ätzalkalien, sondern sie erfolgt auch schon bei der Behandlung derselben mit kohlensauren Alkalien.

Wird Chelidonsäure mit Kalium oder Natriumcarbonat neutralisirt und zur ungefärbten Lösung noch ein Überschuss von dem Carbonate zugesetzt und längere Zeit stehen gelassen, so nimmt die ungefärbte Lösung nach und nach ebenfalls eine gelbe Farbe an, und erlangt dieselbe morgenrothe Färbung wie bei der Behandlung mit Kalilauge.

Beim Erwärmen geht die Umwandlung ebenfalls rascher vor sich, aber auch der Zerfall in Aceton und Oxalsäure tritt hiebei rasch auf.

Endlich lässt sich die Chelidonsäure auch durch Einwirkung von Bleihydroxyd in die gelbe Säure überführen. Versetzt man nämlich ein chelidonsaures Alkalisalz mit Bleiessig und bringt das Ganze zum Kochen, so wird der entstandene Niederschlag auch citronengelb gefärbt und in chelihydronsaures Blei umgewandelt.

Abscheidung der Chelihydronsäure aus den gelben Salzen.

In meiner ersten Abhandlung habe ich angeführt, dass die gelbgefärbten Salze der Chelidonsäure durch Säuren wieder entfärbt und in die zweibasischen umgewandelt werden und dass bei hinreichendem Säurezusatz die Chelidonsäure wieder unverändert herauskrystallisirt; dieses Verhalten bewog mich damals zu der Annahme der dreibasischen Natur der Chelidonsäure. Diese Erscheinung beobachtete ich auch später bei der Wiederaufnahme der Untersuchung, fand aber, dass, wo ich mit etwas grösseren Mengen arbeitete, die von den Krystallen der Chelidonsäure abgeschiedene saure Mutterlauge stets gelblich gefärbt war, auf Zusatz von Alkali sich satt gelb färbte, somit auch die Säure der gelben Salze enthalte und auch darstellbar sein dürfte.

Die Versuche, die Säure aus dem gelben Kalisalze, nämlich aus der durch Behandlung der Chelidonsäure mit einem Überschuss von Kalilauge entstandenen morgenrothen Lösung, durch Zersetzung mit Schwefelsäure und Ausschüttelung mit Äther zu gewinnen, misslang; beim Verdunsten des Äthers krystallisirte zumeist wieder Chelidonsäure heraus.

Dasselbe Resultat gaben die Blei-, Kalk- und Barytsalze bei analoger Behandlung. Nur die Mutterlaugen blieben stets gelb gefärbt und enthielten kleine Mengen der gelb gefärbten Säure.

Wird dagegen der abgehobene, schwach gelblich gefärbte Äther mit Ammoniak versetzt und geschüttelt, so nimmt das Ammoniak eine morgenrothe Farbe an, und hinterlässt beim Abdampfen das chelihydronsaure Ammoniak in orangegelben Krystallen zurück, in denen aber auch einzelne ungefärbte Nadeln, offenbar chelidonsaures Ammoniak, vorkommen.

Ferner versuchte ich die Säure aus dem gelben Bleisalze mit Schwefelwasserstoff abzuscheiden und darzustellen. Die

abgeschiedene Säure ist aber keine Chelihydronsäure, sondern eine andere schwefelhaltige Säure, die gelb- und rothgefärbte Salze gibt und später besprochen wird.

Ein etwas besseres Resultat erzielte ich bei der Zersetzung des geléeartigen Kalikalksalzes mittelst Schwefelsäure und Ausschüttelung mit alkoholartigem Äther.

Nur aus den ersten Ausschüttelungen krystallisirte eine kleine Menge unveränderter Chelidonsäure heraus. Die weiteren Ausschüttelungen waren von Chelidonsäure frei, sie erschienen blassgelb gefärbt und liessen beim Verdunsten des Äthers die Säure in Form einer amorphen, schwach gelb gefärbten Masse zurück, der aber immer etwas nebenbei gebildete Ätherverbindung beigemengt war.

Die auf diese Weise erhaltene Chelihydronsäure krystallisirt nicht, ihre Lösungen trocknen zu einer gelblichen, durchscheinenden, spröden, hydroskopischen Masse ein.

Im Wasser und Alkohol ist die Säure leicht löslich, schwerer in Äther löslich. Die Lösungen reagiren stark sauer, sie sind lichtgelb, die wässerigen satter gelb gefärbt.

Im Exsicator trocknen sie ohne Zersetzung und Abscheidung von Chelidonsäure wieder ein.

Die wässerige Lösung der Säure gibt mit Basen citrongelb gefärbte in Wasser schwer oder unlösliche Niederschläge. Mit Eisenchlorid entsteht eine dunkelrothe Färbung, die von der Eisenreaction der Mekonsäure nicht zu unterscheiden ist; Eisenvitriol gibt sogleich keine Reaction, beim Stehen wird die Flüssigkeit ebenfalls roth gefärbt. Interessant ist die Reaction mit Silbernitrat: Versetzt man die mit Ammoniak neutralisirte morgenrothe Lösung der Säure mit Silbernitrat, so entsteht ebenfalls ein citronengelber, in viel Wasser löslicher Niederschlag, welcher sich aber beim Kochen chocoladebraun färbt. Wird vor Beendigung der vollständigen Umwandlung kochend heiss filtrirt, so scheidet sich beim Abkühlen aus dem gelblichen Filtrate ein schwach gelbes, krystallinisches Silbersalz ab. Der chocoladebraune Niederschlag löst sich vollständig in Ammoniak zu einer gelbrothen Flüssigkeit auf. Im Wasser ist er ebenfalls löslich, die Lösung ist roth gefärbt. Dieselbe Erscheinung tritt auch auf bei der Fällung des geléeartigen Kalikalksalzes mit Silbernitrat.

Der gelbe Niederschlag ist ein Doppelsalz aus chelihydronsaurem Silberkalk bestehend; die Braunfärbung tritt auch dann ein, wenn das abfiltrirte ausgewaschene und getrocknete gelbe Silbersalz einer Temperatur über 140° C. ausgesetzt wird.

Behufs Bestimmung der Zusammensetzung dieser gelben Säure habe ich das Säurehydrat wegen seines weniger geeigneten Zustandes der Analyse nicht unterworfen, und musste mich darauf beschränken, die Formel derselben aus der Analyse der Salze zu ermitteln und, nachdem ich zur Darstellung der Salze aus Mangel an Säurehydrat das geléeartige Kalikalkdoppelsalz verwenden musste, so hatte ich es ausser einem Kalksalze zumeist mit Doppelsalzen zu thun, in denen, wie die Analysen ergeben, ein Molekül Säure mit 3 M' und auch mit 4 M' gebunden waren.

Chelihydronsaures Calcium $C_7H_2O_7 . Ca_2$.

Dieses Kalksalz erhielt ich aus der alkalischen, geléeartigen Kalikalkverbindung durch Neutralisation einer concentrirten Lösung derselben mit Essigsäure.

Nach kurzem Stehen schied sich aus der Lösung ein citrongelber Niederschlag ab. Dieser wurde abfiltrirt, ausgewaschen und hatte im trockenen Zustande alle Eigenschaften jenes gelben Kalksalzes, welches sich aus der Lösung des chelidonsauren Calciums auf Zusatz von Kalkwasser beim Erhitzen abscheidet, in welchem aber stets oxalsaurer Kalk vorkommt und wesshalb es sich auf diese Weise nicht rein darstellen lässt.

Es bildet ein zartes, leicht bewegliches, citronengelb gefärbtes Pulver; unter dem Mikroskop betrachtet, stellt es gelbe, durchsichtige Kügelchen, nicht unähnlich den Stärkekörnern, dar. In Wasser ist es schwer löslich; die Lösung ist gelblich gefärbt.

Nachdem dieses Salz ein reines Kalksalz war, so fand ich dieses allein geeignet zur eingehenden Analyse, welche nachstehende Zahlen ergab:

I. 0·706 Grm. des bei 150° C. getrockneten Salzes gaben 0·286 Grm. CaO.

II. 0·601 Grm. des bei 150° C. getrockneten Salzes gaben 0·659 Grm. CO_2, 0·044 Grm. H_2O.

Berechnet für $C_7H_2O_7.Ca_2$	Gefunden	
	I	II
C = 30·22%	—	29·91%
H = 0·71	—	0·81
O = 40·29	—	—
Ca = 28·78	28·89%	—

Chelihydronsaures Silber.

Die Chelihydronsäure gibt mit Silber zwei Verbindungen, ein gelbes und ein chocoladebraunes Salz.

Wird die Säure mit Ammoniak neutralisirt — wodurch die gelbe Lösung der Säure morgenroth gefärbt wird — und dann mit Silbernitrat versetzt, so entsteht ein gelber Niederschlag, welcher, wenn die Flüssigkeit zum Kochen gebracht, in einen chocoladebraunen Niederschlag umgewandelt wird.

Beide Fällungen sind in Wasser löslich. Die Lösung des gelben Niederschlages ist gelblich, jene des chocoladebraunen roth gefärbt.

Die Löslichkeit des chocoladebraunen Silbersalzes beginnt erst dann, wenn der Niederschlag von dem Fällungsmittel zum grössten Theile befreit ist und hinterlässt im Vacuum abgedampft das Salz undeutlich krystallinisch zurück.

Beide Salze lösen sich in Ammoniak vollständig zu einer dunkelgelben Flüssigkeit auf. Wird das chocoladebraune Silbersalz in Salpetersäure gelöst und die gelbliche Lösung mit Ammoniak neutralisirt, so scheidet sich aus derselben wieder das ursprüngliche gelbe Silbersalz aus, und kann beim Kochen wieder in das chocoladebraune umgewandelt werden.

Wird dagegen statt der Säure das mehrfach besprochene Kalikalksalz zur Darstellung der Silbersalze verwendet, so treten analoge Erscheinungen auf. Mit Silbernitrat entsteht in der neutralen Lösung des Kalikalksalzes eine citronengelbe Fällung, welche beim Kochen ebenfalls in einen chocoladebraunen Niederschlag umgewandelt wird.

Diese Niederschläge enthalten aber neben Silber auch noch Kalk, sind daher Doppelsalze.

Die folgenden zwei der Analyse unterworfenen Silberverbindungen erhielt ich aus der mit Ammoniak neutralisirten Chelihydronsäure durch Fällung mit Silbernitrat, Kochen bis zur chocoladebraunen Färbung des Niederschlages und Filtration der heissen Flüssigkeit.

Das Filtrat war gelb gefärbt, beim Abkühlen fiel daraus ein gelblich gefärbtes krystallinisches Salz, welches ausgewaschen, getrocknet, der Untersuchung unterzogen wurde.

Der am Filtrum gesammelte chocoladebraune Niederschlag wurde ausgewaschen, bis er sich zu lösen anfing, dann getrocknet und das Silber bestimmt.

Ich hatte von den beiden Verbindungen nur so viel, um die Silberbestimmung vornehmen zu können.

Bei der Analyse erhielt ich nachstehende Zahlen:

I. Gelbes Silbersalz.[1]

0·245 Grm. der bei 100° C. getrockneten Substanz verloren 12.24% H_2O.

0·215 Grm. der bei 100° C. getrockneten Substanz gaben 0·1765 Grm. AgCl.

Berechnet für $C_7H_3O_7.3Ag+4H_2O$	Gefunden
$Ag = 61·76\%$	$61·95\%$
$4H_2O = 12·10$	$12·24\%$

II. Chocoladebraunes Silbersalz.[1]

0·601 Grm. Substanz gaben 0·533 Grm. AgCl.

Berechnet für $C_7H_2O_7.4Ag$	Gefunden
$Ag = 69·26\%$	$68·56\%$

Die durch Fällung des Kalikalksalzes mit Silbernitrat erhaltenen Niederschläge waren Doppelsalze und ergaben bei der Analyse Werthe, welche nicht genau übereinstimmen, offenbar

[1] Neuerliche Bereitung behufs eingehender Analyse dieser Salze wird eben vorgenommen.

desshalb, weil die Niederschläge beim Auswaschen nicht unveränderlich sind.

III. Gelbes Doppelsalz.

1·019 Grm. Substanz, bei 100° getrocknet, gaben 0·633 Grm. AgCl, 0·061 Grm. CaO.

	Berechnet für $C_7H_3O_7.2Ag^1/_2Ca+2H_2O$	Gefunden
Ag =	45·86%	46·75%
Ca =	4·24	4·34

IV. Chocoladebraunes Doppelsalz.

0·792 Grm. der bei 100° C. getrockneten Substanz gaben 0·653 Grm. AgCl, 0·028 Grm. CaO.

	Berechnet für $C_7H_3O_7.3Ag.^1/_2Ca$	Gefunden
Ag =	59·77%	62·17%
$^1/_2$Ca =	3·69	3·54

Die durch Fällung des Kalikalksalzes mit Bleizucker, ferner mit Chlorbarium erhaltenen citronengelben Niederschläge erwiesen sich auch als Doppelsalze und gaben bei der Analyse folgende Werthe:

V. Bleicalciumsalz.

0·848 Grm. Substanz, bei 120° C. getrocknet, gaben 0·591 Grm. $PbSO_4$, 0·0789 Grm. CaO.

	Berechnet für $2(C_7H_2O_7).pb5ca3+6H_2O$	Gefunden
Pb =	47·85%	47·61%
Ca =	5·64	6·57

VI. Baryumcalciumsalz.

0·756 Grm. bei 140° C. getrocknete Substanz gaben 0·459 Grm. $BaSO_4$, 0·097 Grm. CaO.

	Berechnet für $C_7H_2O_7BaCa$	Gefunden
Ba	36·53%	35·72%
Ca	10·66	9·16

VII. Kaliumcalciumsalz.

Endlich habe ich noch das geléeartige Kalikalksalz der Analyse unterzogen und zu diesem Zwecke die alkalische Lösung desselben mit Essigsäure neutralisirt, mit Alkohol gefällt, abermals in Wasser gelöst und mit Alkohol gefällt und diesen Process so lange wiederholt, bis der Weingeist nichts Fixes mehr aufnahm.

Diese Verbindung bildete ein blassgelbliches leichtes Pulver. Die Analyse ergab folgende Resultate:

0·639 Grm. Substanz, bei 120° C. getrocknet, gaben 0·151 Grm. CaO, 0·130 Grm. K_2SO_4.

	Berechnet für $C_7H_2O_7.3ca.K+2H_2O$	Gefunden
Ca	18·01%	17·90%
K	11·70	11·00

Aus den vorstehenden Analysen ergibt sich, namentlich aus dem der Elementaranalyse unterworfenen wasserfreien Calciumsalze $C_7H_2O_7.Ca_2$ die Formel der Chelihydronsäure $= C_7H_6O_7$, welche durch die Untersuchung der anderen Verbindungen bestätigt wird, in denen drei oder vier H im Säuremolekül durch Metalle ersetzt sind.

Darnach würde sich die aus der Chelidonsäure durch Einwirkung von alkalischen Hydroxyden entstandene gelbe Säure, die Chelihydronsäure, von der Chelidonsäure nur durch die Elemente des H_2O unterscheiden.

Einwirkung von Ammoniak auf Chelidonsäure und Bildung der Chelidammsäure. $C_7H_5NO_5$.

Die Chelidammsäure entsteht aus der Chelidonsäure, wenn Lösungen derselben mit Überschuss von Ammoniak abgedampft werden. Die abgedampfte Salzmasse enthält dann keine Chelidonsäure mehr, sondern das Ammonsalz der neu entstandenen

stickstoffhaltigen Säure, welche auch von Lietzenmayer dargestellt wurde, und die von Lieben und Haitinger als Oxypyridincarbonsäure angesehen wird.

Sie ist $C_7H_5NO_5$ zusammengesetzt. Ihre Bildung wird durch die Gleichung

$$C_7H_4O_6 + NH_3 = C_7H_5NO_5 + H_2O$$

ersichtlich.

Diese stickstoffhältige Säure, respective ihre Salze bilden sich auch leicht, wenn chelidonsaure Salze mit Ammoniak behandelt werden.

Übergiesst man nämlich neutrales chelidonsaures Blei-Silber oder das Kalksalz etc. mit Ammoniak und lässt es längere Zeit bei gewöhnlicher Temperatur auf die Salze einwirken, so werden die ungefärbten Salze vorübergehend gelblich gefärbt; das Blei- und Silbersalz lösen sich nach und nach endlich vollständig in der ammoniakalischen Flüssigkeit zu einer ungefärbten Lösung auf, aus welcher beim Abdampfen ungefärbte Krystalle der Doppelsalze von chelidammsaurem Blei- oder Silberammon herausfallen. Der Vorgang bei der Behandlung des chelidonsauren Calciums ist ein etwas anderer; die ungefärbten Nadeln des chelidonsauren Calciums werden bei der Behandlung mit Ammoniak schwach gelblich gefärbt, sie lösen sich aber in der Ammoniakflüssigkeit nicht auf, wie es bei dem Blei- oder dem Silbersalz der Fall ist, sondern verändern dabei nur ihre Krystallform; sie verwandeln sich nämlich in schwach gelblich gefärbte durchsichtige grössere und kleinere, gewöhnlich zu Drusen zusammenhängende Prismen und stellen die Verbindung der Chelidammsäure mit Ammon und Calcium dar. Dieses Doppelsalz ist in Wasser schwer löslich, beim Kochen löst es sich unter Entwicklung von Ammoniak auf, und aus der Lösung krystallisirt beim Abdampfen das in Wasser leicht lösliche, in ungefärbten Nadeln krystallisirende zweibasische Kalksalz der Chelidammsäure heraus.

Beim Erwärmen geht diese Umwandlung der chelidonsauren Salze schneller vor sich.

Die Chelidonsäure lässt sich auch in dem Safte des Chelidonkrautes mittelst Ammoniak in Chelidammsäure überführen und direct aus dem Safte darstellen.

Wird der ausgepresste und coagulirte Saft mit Ammoniak in Überschuss versetzt und eine Zeit lang stehen gelassen, dann filtrirt, auf etwa die Hälfte des Volums abgedampft und mit Salzsäure übersättigt, so fällt die Chelidammsäure aus der Flüssigkeit krystallinisch heraus, und wird durch Umkrystallisiren rein erhalten.

Die auf die eine oder die andere Weise entstandenen chelidammsauren Salze wurden behufs der Abscheidung der Säure in warmem Wasser gelöst und die Lösung mit Salzsäure übersäuert, das herausgefallene Krystallmehl in kochendem Wasser gelöst, und die beim Erkalten abgeschiedenen Krystalle durch nochmaliges Umkrystallisiren gereinigt.

Die auf diese Weise, und zwar zumeist aus dem Ammonkalksalz gewonnene Säure krystallisirte in schwach gelblichen sechsseitigen Prismen und wurde von mir anfangs als das reine Säurehydrat betrachtet und desshalb auch der Analyse unterworfen.

Die Analysen (im Jahre 1854) der bei 100° C. getrockneten Säure gaben nachstehende Werthe:

I. 0·3295 Grm. Substanz, 0·516 Grm. CO_2, 0·1147 Grm. H_2O.
II. 0·2217 „ „ 0·350 „ CO_2, 0·0755 „ H_2O.
III. 0·353 „ „ 0·560 „ CO_2, 0·1235 „ H_2O.
IV. 0·3625 „ „ 0·574 „ CO_2, 0·124 „ H_2O.
V. 0·525 „ „ 0·424 „ Pt.

Diese analytischen Resultate führten nicht zu der Formel der Chelidammsäure $C_7H_5NO_5$, wie sich dieselbe aus der Untersuchung der Salze und des Äthers ergeben hat, sondern liessen dieselbe als eine Zusammensetzung aus $C_{14}H_{13}N_3O_{10}$ annehmen.

	Berechnet	Gefunden I	II	III	IV	V
C	= 42·97%	42·88%	43·04%	43·34%	43·19%	—
H	= 3·45	3·88	3·78	3·89	3·84	—
N	= 11·14	—	—	—	—	11·44%

Vergleicht man die Zusammensetzung dieser Säure mit jener des reinen Chelidammsäurehydrates, und zwar mit 2 Mol. desselben $= C_{14}H_{10}N_2O_{10}$, dann erscheint in der fraglichen Säure ein Plus von NH_3 enthalten.

Und es liesse sich die Säure als eine Verbindung von Chelidammsäure mit saurem chelidammsauren Ammon

$$C_7H_5NO_5 + C_7H_4NO_5 . NH_4$$

betrachten.

Diese Annahme würde dadurch eine Begründung erlangen, weil sich bei dem Kochen der Säure mit überschüssiger Kalilauge Ammoniak entwickelt.

Nachdem jedoch das Kalkammonsalz, aus dem die Säure abgeschieden wurde, eine ähnliche Zusammensetzung wie die Säure zeigte, und annähernd zu der Formel

$$(C_{14}H_8N_3O_{10} . 5ca) + 4H_2O$$

führte, so ist es nicht unmöglich, dass diese Säure eine Art Doppelsäure sei, worin die 3N auch auf doppelte Weise, nämlich ein N auch als NH_2 darin gebunden vorkommt.

Dass nämlich durch die Ammoniakeinwirkung auf das chelidonsaure Calcium 2 Mol. Chelidonsäure sich in Chelidammsäure umwandeln, 1 Mol. davon aber noch amidirt wird,

$$C_7H_5NO_5 + C_7H_4(NH_2)O_4 + H_2O,$$

welche mit Überschuss von Kalilauge gekocht unter Ammoniakentwicklung in 2 Mol. Chelidammsäure zerfallen könnte.

Zur Begründung dieser Hypothese fehlen aber weitere Belege und ich lasse die Erklärung hierüber vorläufig in Frage, und bemerke nur, dass Lietzenmayer bei der Analyse dieser Säure ebenfalls ähnliche Resultate erhielt, und weil er sich die Differenz nicht erklären konnte, sie in Fehlerquellen der Verbrennung suchte.

Rein — ammoniakfrei — erhält man die Chelidammsäure, wenn das durch Salzsäure abgeschiedene Krystallmehl derselben noch mit Kalilauge so lange in der Kochhitze behandelt wird, als sich noch Ammoniak entwickelt. Dann scheidet Salzsäure die reine Säure ab.

Unmittelbar gleich chemisch rein wird die Säure dargestellt durch Zersetzung der zweibasischen Salze mit ClH, am besten aus dem in Nadeln krystallisirten Kalksalz $C_7H_3NO_5 . Ca$ und einmaliges Umkrystallisiren derselben.

Die Analyse der aus diesem Kalksalze dargestellten, in rhombischen Prismen krystallisirten und bei 100° C. getrockneten Säure ergab:

I. 0·3316 Grm. Substanz, 0·5154 Grm. CO_2, 0·1037 Grm. H_2O.
II. 0·5605 „ „ 0·253 „ Pt.
III. 0·252 „ „ 0·252 „ Pt.

	Berechnet für $C_7H_7NO_6$	Gefunden		
		I	II	III
C =	41·79%	42·09%	—	—
H =	3·48	3·50	—	—
N =	6·97	—	7·06%	6·39%

Die Analyse der bei 100° C. getrockneten Säure führt zu der Formel $C_7H_7NO_6$. Aus der Zusammensetzung des Äthers und der Salze ergibt sich, dass die bei 100° C. getrocknete Säure 1 Mol. Krystallwasser enthält und die Formel des Säurehydrat $C_7H_5NO_5$ ist. Trocknet man die Säure bei 130—140° C., so erleidet sie einen Gewichtsverlust, der 1 Mol. H_2O gleichkommt.

Diese zwei Säuren, nämlich die reine aus dem chelidammsauren Kalksalze und jene aus dem chelidammsauren Ammonkalksalze abgeschiedene ammonhältige Säure, unterscheiden sich von einander auch durch ihre Krystallgestalt und durch die Löslichkeit im Wasser.

Das reine Chelidammsäurehydrat krystallisirt in geraden rhombischen Prismen und löst sich in 637 Theilen Wasser auf, wogegen die ammonhältige Säure zu ihrer Lösung 1576 Theile Wasser benöthigt und in sechsseitigen schiefen Prismen krystallisirt.

In Alkohol ist die Säure sehr schwer löslich, in Äther fast unlöslich. In warmen Wasser löst sie sich in grösserer Menge als in kaltem auf und fällt bei dem Erkalten zum grossen Theile krystallisirt heraus. Die Lösung der Säure gibt mit Eisenvitriol und Eisenchlorid eine morgenrothe Färbung; eine gleiche, nur gesättigtere Färbung entsteht, wenn die Säure mit Ammoniak neutralisirt wird. Die gelbrothe Reaction mit Eisenvitriol verändert sich aber bald und geht endlich in eine dunkel purpurrothe Färbung über.

In Mineralsäuren löst sie sich leicht auf, fällt aber bei dem Verdünnen mit Wasser wieder unverändert heraus.

Durch Ätzalkalien wird sie ebenfalls nicht angegriffen. Mit Atzalkalilauge gekocht, tritt der N nicht als Ammoniak heraus, ebensowenig lässt sich derselbe durch salpetrige Säure eliminiren. Wird aber die Säure mit geschmolzenem Ätzalkali behandelt, so lässt sich der N in der Schmelze als Cyan nachweisen.

Beim Erhitzen mit rauchender Salzsäure in zugeschmolzener Röhre durch 36 Stunden spaltet sich der Stickstoff auch nicht als Ammon ab.

Mit Kaliumpermanganat — in alkalischen Lösungen — erfolgt aber die Zersetzung der Säure unter Entwicklung von Ammoniak und Bildung von Oxalsäure.

Wird die Säure für sich einer höheren Temperatur ausgesetzt, so spalten sich $2CO_2$ ab, und es destillirt eine ungefärbte Flüssigkeit, welche zu Krystallen erstarrt und das Chelamid C_5H_5NO (Oxypyridin) darstellt.

Bei der Behandlung mit Haloiden treten in das Molekül der Chelidammsäure zwei Atome von Br, Cl, oder J ein, und indem sie 2H vertreten, entstehen leicht krystallisirbare Säuren, deren Lösungen mit Eisenchlorid eine schöne rothe Reaction geben, woraus sich dann die bezüglichen Eisensalze in rothgefärbten Nadeln abscheiden.

Chelidammsaurer Äthyläther

$$C_7H_3NO_5 \begin{cases} C_2H_5 \\ C_2H_5 \end{cases} + H_2O.$$

Wird Chelidammsäure mit etwa gleichen Theilen Schwefelsäure erwärmt und nach der erfolgten Lösung Alkohol hinzugesetzt, so entsteht der Äther fast augenblicklich; setzt man dann der Flüssigkeit Wasser bis zum Eintritt einer leichten Trübung zu, so krystallisirt beim Erkalten der Äther in grossen wasserhellen Säulen heraus.

Behufs der Reindarstellung des Äthers wurde die saure Flüssigkeit mit Natroncarbonat neutralisirt und mit Äthyläther ausgeschüttelt.

Die ätherische Lösung setzt nach dem Verdunsten eine ungefärbte krystallinische Masse ab, aus welcher mittelst Lösen in Wasser oder Weingeist feine Nadeln herauskrystallisiren. Nach einmaligem Umkrystallisiren wird der Äther rein gewonnen.

Der Äther krystallisirt in langen, seidenglänzenden Nadeln. Er schmilzt bei 80—81° C. zu einer ungefärbten Flüssigkeit, die unter 80° C. abgekühlt, schnell zu einer Krystallmasse erstarrt.

Im Vacuum getrocknet, werden die Krystalle zuerst weich, gummiartig, nach längerem Trocknen verlieren sie wieder das gummiartige Aussehen und werden fest, weiss, emailartig.

In Wasser, Alkohol und Äther ist das Äthylchelidamnat leicht löslich.

Beim längeren Kochen mit Wasser wird es zersetzt, es bildet sich wie bei dem chelidonsauren Äthyl eine Äthylsäure, welche in Wasser schwerer löslich ist, in kurzen, dicken garbenförmig vereinigten Säulen krystallisirt und erst über 200° C. schmilzt.

Ammoniak ist sowohl in der alkohol-ätherischen als auch wässerigen Lösung ohne Einwirkung auf den Äther, ebenso indifferent verhält sich die salpetrige Säure.

Die Analyse des luftrockenen Äthers gab:

0·2325 Grm. Substanz, 0·4365 Grm. CO_2, 0·1255 Grm. H_2O. und führte zu der summarischen Zusammensetzung $C_{11}H_{15}NO_6$.

	Berechnet	Gefunden
C =	51·36%	51·21%
H =	5·83	5·99

Der im Vacuum getrocknete Äther gab:

I. 0·238 Grm. Substanz, 0·480 Grm. CO_2, 0·1195 Grm. H_2O.

II. 0·2635 Grm. Substanz verloren beim Trocknen 0·019 H_2O.

Dies entspricht der Zusammensetzung

$$C_7H_3NO_5\begin{cases}C_2H_5\\C_2H_5\end{cases}$$

	Berechnet	Gefunden
C =	55·23%	55·01%
H =	5·44	5·58
H_2O =	7·00	7·12

Chelidammsaure Salze.

Die Chelidammsäure gibt mit Basen, obgleich sie nur zwei an Carboxyl gebundene Hydroxyle enthält, doch drei Reihen von Salzen, von denen ich einige, namentlich die mich näher interessirenden Doppelsalze darstellte und analysirte.

Chelidammsaures Bleiammon. $C_7H_2NO_5.Pb.NH_4$.

Wird chelidonsaures Blei mit Ammoniak übergossen und längere Zeit stehen gelassen — wie bereits im Eingange über Chelidammsäure angeführt, — so wird das ungefärbte Salz schwach gelblich gefärbt. Die gelbe Färbung verschwindet bald, das Salz geht in Lösung über, aus welcher bei dem Verdunsten das Doppelsalz herauskrystallisirt.

Es bildet ungefärbte, durchsichtige Nadeln, welche an der Luft leicht verwittern und weiss werden. In Wasser ist es leicht löslich. Die Lösung reagirt neutral. Wird dieselbe längere Zeit gekocht, so entwickelt sich Ammoniak, und es scheidet sich das zweibasische chelidammsaure Blei aus der Lösung ab. Dasselbe geschieht auf Zusatz einer Säure.

Durch Bleizuckerlösung entsteht eine Fällung von dreibasischem chelidammsauren Blei.

Die Analyse des bei 100° C. getrockneten Salzes gab:

I. 0·4488 Grm. Substanz, 0·2655 Grm. Pb.

II. 0·4625 „ „ 0·3494 „ CO_2, 0·060 Grm. H_2O.

Berechnet für $C_7H_2NO_5PbNH_4$	Gefunden
C = 20·74%	20·60%
H = 1·48	1·44
Pb = 51·11	51·23

Dreibasisches chelidammsaures Blei $(C_7H_2NO_5)_2Pb_3$.

Das vorangehende Doppelsalz wurde in Wasser gelöst und mit Bleizucker gefällt. Der entstandene Niederschlag hatte anfänglich die Form weisser käseartiger Flocken; diese Form ändert sich in kurzer Zeit, die Flocken verwandeln sich in lange, seidenglänzende Nadeln, welche sich in heissem Wasser lösen

und bei dem Abkühlen wieder in denselben seidenglänzenden Nadeln herausfallen. Das Salz ist auch in Ätzkalilauge leicht löslich.

Das Salz bei 100° C. getrocknet, gab:

I. 0·508 Grm. Substanz, 0·320 Grm. Pb.

II. 0·736 „ „ 0·466 „ CO_2, 0·051 Grm. H_2O.

	Berechnet für $(C_7H_2NO_5)_2.3Pb$	Gefunden
C =	17·13%	17·26%
H =	0·40	0·76
Pb =	63·31	62·99

Zweibasisches chelidammsaures Blei $C_7H_3NO_5.Pb$.

Eine verdünnte wässerige Lösung des Bleiammonsalzes wurde im Überschusse mit Essigsäure versetzt. Es enstand ein weisser, schwerer, sich schnell absetzender Niederschlag. Diese Verbindung bildet ein feines, schneeweisses, zart anzufühlendes Pulver, welches unter dem Mikroskope betrachtet, aus durchsichtigen Prismen oder feinen, kreuzförmig zusammenhängenden Nadeln besteht.

In Wasser und Essigsäure ist es fast unlöslich, es löst sich dagegen in reinen, und unter Entwicklung von Kohlensäure auch in kohlensauren Alkalien leicht auf und verhält sich darnach gegen die Carbonate wie eine Säure.

Die Analyse des bei 100° C. getrockneten Salzes gab:

I. 0·652 Grm. Substanz, 0·3449 Grm. Pb.

II. 0·688 „ „ 0·544 „ CO_2, 0·0535 Grm. H_2O.

	Berechnet für $C_7H_3NO_5.Pb$	Gefunden
C =	21·65%	21·57%
H =	0·77	0·86
Pb =	53·35	52·90

Diese drei vorbeschriebenen Bleisalze werden bei dem Erhitzen über 250° C. zersetzt und es destillirt unter Entwicklung von Kohlensäure das Spaltungsproduct der Chelidammsäure,

welches im Retortenhalse krystallinisch erstarrt und auf diesem Wege gleich vollständig rein erhalten werden kann.

Chelidammsaures Bleisilber $C_7H_2NO_5.PbAg$.

Diese Verbindung wurde durch Fällung der verdünnten Lösung des Bleiammonsalzes mit Silbernitrat dargestellt.

Der gebildete Niederschlag stellt ein weisses, schweres, in Wasser unlösliches Pulver dar, aus welchem sich bei dem Erhitzen über 250° C. ebenfalls CO_2 abspaltet und das Amid überdestillirt.

Die Analyse des bei 100° C. getrockneten Salzes gab:

I. 0·556 Grm. Substanz, 0·264 Grm. PbS, 0·162 Grm. AgCl.
II. 0·8325 „ „ 0·528 „ CO_2 0·044 „ H_2O.

Berechnet für $C_7H_2NO_5PbAg$	Gefunden
C = 16·97%	17·29%
H = 0·40	0·58
Pb = 41·82	41·14
Ag = 21·82	21·94

Chelidammsaures Bleibaryum $(C_7H_2NO_5)_2Pb_2Ba + 3H_2O$.

Das zur Analyse verwendete Salz wurde erhalten durch Vermischung heisser Lösungen von dem Bleiammonsalze mit Chlorbaryum. Beim Abkühlen krystallisirten feine, kurze Nadeln heraus, welche mittelst Waschen mit Wasser von überschüssigem Chlorbaryum befreit wurden. Beim freiwilligen Verdampfen einer gesättigten Lösung des Salzes krystallisiren lange, ungefärbte, rhombische Säulen heraus. Das Salz ist in kaltem Wasser schwer, in warmem leicht löslich.

Die Analyse des bei 100° C. getrockneten Salzes gab:

I. 1·161 Grm. Substanz, 0·603 Grm. PbS, 0·289 Grm. $BaSO_4$.
II. 4·028 Grm. Substanz verloren beim Trocknen 5·71% H_2O.

Berechnet für $(C_7H_2NO_5)_2Pb_2Ba$	Gefunden
Pb = 45·44%	44·97%
Ba = 15·04	15·00

Das Krystallwasser betrug $3H_2O$.

Chelidammsaures Bleikalium $C_7H_2NO_5.PbK + 3H_2O$.

Wie vorne bereits bemerkt, löst sich zweibasisches chelidammsaures Blei nicht blos in Alkalien auf, sondern ist im Stande, kohlensaures Kali selbst zu zersetzen.

Es wurde zur Darstellung dieser Doppelverbindung zweibasisches chelidammsaures Blei mit warmem Wasser angerührt und kohlensaures Kalium so lange zugesetzt, bis eine vollständige Lösung erfolgte und die Flüssigkeit eine alkalische Reaction annahm. Beim Abkühlen krystallisirt die grösste Menge des Doppelsalzes heraus und wurde durch einmaliges Umkrystallisiren rein erhalten.

Das Salz ist in kaltem Wasser schwer, in warmem leicht löslich. Durch anhaltendes Kochen im Wasser wird es wieder zersetzt; zweibasisches chelidammsaures Blei fällt heraus und die Lösung nimmt eine alkalische Reation an.

Die Analyse des bei 100° C. getrockneten Salzes ergab:

I. 1·164 Grm. Substanz, 0·6465 Grm. PbS, 0·240 Grm. K_2SO_4.
II. 3·248 Grm. lufttrockenen Salzes verlor bei 100° 0·356 Grm. H_2O.

	Berechnet für $C_7H_2NO_5.PbK$	Gefunden
Pb =	48·57%	48·10%
K =	9·20	9·26

Das Salz krystallisirt mit $3H_2O$.

Chelidammsaures Silber $C_7H_3NO_5.Ag_2$.

Wurde durch Fällung der Chelidammsäure mit Silbernitrat erhalten. Es bildet einen gallertartigen, dem Thonerdehydrat ähnlichen Niederschlag, welcher schwer auszuwaschen ist. In kochendem Wasser ist es löslich, beim Abkühlen fällt das Salz wieder gallertartig heraus.

Die Analyse des bei 100° C. getrockneten Salzes ergab:

I. 0·325 Grm. Substanz, 0·2305 Grm. AgCl.
II. 0·5975 „ „ 0·461 „ CO_2, 0·060 Grm. H_2O.

	Berechnet für $C_7H_3NO_5.Ag_2$	Gefunden
C =	21·16%	21·04%
H =	0·75	1·11
Ag =	54·41	53·40

Kalksalze der Chelidammsäure.

Ich habe drei Kalkverbindungen der Chelidammsäure dargestellt und untersucht, und zwar:

$$C_7H_3NO_5Ca$$
$$(C_7H_2NO_5)_2Ca_3$$
$$C_7H_2NO_5Ca.NH_4$$

und endlich existirt noch eine Kalkammoniumverbindung, deren Analyse zu der Zusammensetzung führte:

$$\left.\begin{matrix} C_7H_2NO_5.2caNH_4 \\ C_7H_2NO_5.3ca \end{matrix}\right\} + 4H_2O,$$

welche aber auch als eine Verbindung der vorne betrachteten Doppelsäure $C_{14}H_{13}N_3O_{10}$ angesehen werden kann.

$$C_{14}H_8N_3O_{10}.2^1/_2Ca + 4H_2O.$$

Werden Krystalle von chelidonsaurem Calcium in einem Kolben im Überschuss mit Ammoniak übergossen, und längere Zeit bei gewöhnlicher Temperatur stehen gelassen, so treten ähnliche Erscheinungen auf, wie bei der Behandlung des chelidonsauren Bleies mit Ammoniak.

Die Flüssigkeit färbt sich nach und nach gelblich, die nadelförmigen Krystalle des Kalksalzes verlieren ihre Form und verwandeln sich anfangs in vierseitige Prismen und nach etwa vier bis sechs Tagen ist das ganze Kalksalz der Chelidonsäure in ungleich sechsseitigen Prismen von schwach gelblicher Färbung umgewandelt.

Die von Ammoniak befreiten und mit Wasser gewaschenen Krystalle stellen ein schwach gelblich gefärbtes Krystallmehl dar, welches bei dem Erwärmen sich gelb färbt. Dieses ist in Wasser sehr schwer löslich. Wird es in Wasser anhaltend

gekocht, so zersetzt es sich unter Ammoniakentwicklung, es entsteht eine ungefärbte Lösung, aus der beim Abdampfen ungefärbte Nadeln des zweibasischen chelidammsauren Calciums herauskrystallisiren.

Die Analyse der im Vacuum getrockneten Verbindung ergab:

I. 0·4726 Grm. Substanz, 0·3168 Grm. CO_2, 0·331 Grm. H_2O.

II. 0·303 Grm. Substanz, im Vacuum 0·0954 Grm. H_2O.

Diese Zahlen würden der Formel einer Doppelverbindung entsprechen, welche betrachtet werden kann, bestehend aus:

$$\left.\begin{matrix} C_7H_2NO_5 . 2ca . NH_4 \\ C_7H_2NO_5 . 3ca \end{matrix}\right\} + 4H_2O$$

oder

$$(C_{14}H_8N_3O_{10} . 2^1/_2Ca) + 4H_2O.$$

Berechnet dafür	Gefunden
C = 30·55%	29·79%
H = 2·92	3·49
Ca = 18·18	19·92

Zweibasisches chelidammsaures Calcium

$$C_7H_3NO_5 . Ca + 2H_2O.$$

Wird das vorangeführte Doppelsalz mit Wasser anhaltend gekocht, so geht es, wie bereits bemerkt, unter Ammoniakentwicklung in Lösung, aus welcher bei dem Abdampfen ungefärbte büschelförmig angereihte Nadeln herausfallen, welche durch Umkrystallisiren rein erhalten werden. Das Salz bildet seidenglänzende, nadelförmige Krystalle, welche unter dem Mikroskope betrachtet, aus sechsseitigen Säulen bestehen.

In heissem Wasser ist es leichter löslich als in kaltem.

Die Analyse des bei 100° C. getrockneten Salzes ergab:

I. 0·3872 Grm. Substanz, 0·2048 Grm. $CaSO_4$.

II. 0·3138 „ „ 0·3752 „ CO_2, 0·0796 Grm. H_2O.

Berechnet für $C_7H_3NO_5 . Ca + 2H_2O$	Gefunden
C = 32·68%	32·61%
H = 2·72	3·18
Ca = 15·56	15·56

Dreibasisches chelidammsaures Calcium $(C_7H_2NO_5)_2Ca_3$.

Wird eine concentrirte Lösung des vorher beschriebenen zweibasischen chelidammsauren Calciums in einem verschlossenen Gefässe mit Kalkwasser versetzt, so nimmt die farblose Flüssigkeit eine gelbliche Färbung an, und nach etwa 24stündigem Stehen krystallisiren aus derselben durchsichtige, schwach gelblich gefärbte Prismen heraus, welche mit Wasser gewaschen, darin kaum löslich sind.

Wird das Salz mit Wasser anhaltend gekocht, so scheidet sich Kalk ab, und aus der Lösung krystallisirt das zweibasische Salz heraus.

Die Analyse des bei 100° C. getrockneten Salzes ergab:

I. 0·310 Grm. Substanz, 0·2206 Grm. $CaSO_4$.
II. 0·4062 „ „ 0·397 „ CO_2, 0·117 Grm. H_2O.

Berechnet für $(C_7H_2NO_5)_2Ca3 + 8H_2O$	Gefunden
C = 26·92%	26·67%
H = 3·20	3·02
Ca = 19·23	19·80

Chelidammsaures Calciumammonium $C_7H_2NO_5Ca.NH_4 + 2H_2O$.

Dieses Doppelsalz entsteht, wenn eine Lösung von chelidammsaurem Ammon mit einer Lösung von Chlorcalcium vermischt wird. Setzt man dann zu der Flüssigkeit noch einige Tropfen von Ammoniak bis zur schwach alkalischen Reaction, so gesteht die Flüssigkeit zu einem Krystallbrei.

Im Vacuum und bei 100° C. getrocknetes, nach zwei Bereitungen, ergab bei der Analyse:

I. 0·3133 Grm. Substanz, 0·111 Grm. $CaCO_3$.
II. 0·2654 „ „ 0·095 „ „

Berechnet für $C_7H_2NO_5.Ca.NH_4 + 2H_2O$	Gefunden	
	I	II
Ca = 14·32%	14·17%	14·32%

Aus der vorstehenden Untersuchung der Verbindungen der Chelidammsäure ergibt sich die Formel des Säurehydrates $C_7H_5NO_5$ und mit H_2O krystallisirt $C_7H_5NO_5 + H_2O$.

Danach enthält sie drei Hydroxile, von denen nur zwei Säurehydroxile sind. Es lassen sich aber — wie die Untersuchung der Salze zeigte, sogar alle drei durch M' ersetzen und liefern daher eine Reihe ein- bis zwei- und dreibasischer einfacher oder Doppelsalze.

Bemerkenswerth ist die Eigenschaft des zweibasischen chelidammsauren Bleies, welches sich wie eine Säure verhält, indem es kohlensaure Alkalien unter Entwicklung von CO_2 zersetzt.

Halogenderivate der Chelidammsäure.

In der Chelidammsäure lassen sich 2H durch Haloide ersetzen und es entstehen die entsprechenden Substitutionsproducte, die Brom-, Chlor- und Jodchelidammsäure. Bei der directen Behandlung der Chelidammsäure mit Cl, Br, J ergab sich, dass am leichtesten die Bromirung der Säure vor sich gehe. Das Brom wirkt unmittelbar auf die in Wasser vertheilte Säure ein, und verwandelt sie in kurzer Zeit unter Bildung von Bromwasserstoff in die Bromchelidammsäure.

Das Chlor steht in seiner Wirkung dem Brom nach; die Chlorirung findet nur langsam statt, wenn auf die in Wasser vertheilte Säure Chlorgas eingeleitet wird.

Chlorkalk oder Salzsäure und Salpetersäure wirken dagegen energischer, es treten aber leicht Zersetzungsproducte auf, und zwar Chloraceton und Oxalsäure. Jod ist dagegen auf die Säure ohne Einwirkung.

Es lassen sich die zwei letzteren Substitutionsproducte doch auch leicht darstellen, wenn die Chelidammsäure in alkalischen Lösungen mit Chlor und Jod behandelt wird.

Alle drei Säuren kennzeichnen sich durch die Eigenschaft, mit Eisenchlorid eine purpurrothe Färbung zu geben.

Bromchelidammsäure $C_7H_3Br_2NO_5 + 2H_2O$.

Die Chelidammsäure wurde mit wenig Wasser angerührt und nach und nach Brom zugesetzt.

Das Brom verschwand rasch unter Temperaturserhöhung und Bildung von Bromwasserstoff und das Krystallmehl der Chelidammsäure verwandelt sich in kurzer Zeit in feine, ungefärbte Nadeln. Setzt man auf einmal grössere Mengen von Brom zu und lässt es eine Zeit lang stehen, so erstarrt das Ganze zu einer krystallinischen Masse.

Werden dann die Krystalle von der Mutterlauge getrennt und umkrystallisirt, so erhält man die Säure rein.

Die Säure krystallisirt aus heissen Lösungen und bildet grössere, mit dem blossen Auge bestimmbare Krystallformen.

In kaltem Wasser ist sie etwas schwer, in warmem dagegen leicht löslich. Der grösste Theil krystallisirt aus einer warmgesättigten Lösung entweder in langen, ungefärbten Nadeln oder grösseren Prismen heraus.

Die Krystalle verwittern an der Luft und werden asbestähnlich. In Alkohol ist sie schwer löslich. In warmer Salz- oder Schwefelsäure löst sich die Säure unverändert auf. Bei dem Erkalten oder Verdünnen mit Wasser fällt sie wieder unverändert heraus.

Beim Erhitzen verhält sich die Säure wie Chelidammsäure, es entsteht unter Abspaltung von Kohlensäure ein gebromtes Amid, welches, wenn vorsichtig erhitzt wird, leicht sublimirt und aus perlmutterglänzenden Blättchen besteht, welche, unter dem Mikroskope betrachtet, rhombische, dem Cholesterin ähnliche Tafeln darstellen.

Mit Basen gibt sie theils in Wasser lösliche, theils unlösliche Salze. Mit Eisenchlorid entsteht eine purpurrothe Färbung, aus concentrirten Lösungen scheiden sich sofort lange rothgefärbte Nadeln des Eisensalzes ab.

Untersucht wurde nur die Säure und das Silbersalz.

Die Säure lieferte bei der Analyse folgende Werthe:

I. 3·1226 Grm. bei 100° C. getrocknete Substanz gaben 0·6268 Ag Br.

II. 0·6012 Grm. Substanz gaben 0·5416 Grm. CO_2 0·0554 Grm. H_2O.

III. 3·1226 Grm. lufttrockene Säure verlor bei 100° C. 0·3116 Grm. H_2O.

Berechnet für $C_7H_3Br_2NO_5 + 2H_2O$	Gefunden
C = 24·64%	24·57%
H = 0·88	1·03
Br = 46·92	46·84
$2H_2O$ = 9·55	9·98

Bromchelidammsaures Silber $C_7HBr_2NO_5Ag_2$.

Bromchelidammsäure wurde in Wasser gelöst und mit Silbernitrat gefällt, der entstandene aus gebogenen verfilzten Nadeln bestehende Niederschlag mit Wasser ausgewaschen und bei 100° C. getrocknet. Die Säure wird hiebei fast vollständig ausgefällt und der Niederschlag ist im Wasser fast unlöslich.

Die Analyse ergab:

I. 0·8525 Grm. Substanz 0·436 Grm. AgBr.

II. 0·5344 Grm. Substanz 0·2933 Grm. CO_2 0·0119 Grm. H_2O.

Berechnet für $C_7HBr_2NO_5Ag_2$	Gefunden
C = 15·13%	14·97%
H = 0·18	0·23
Ag = 38·92	38·50

Chlorchelidammsäure $C_7H_3Cl_2NO_5 . H_2O$.

Behufs der Darstellung dieses Substitutionsproductes wurde die Chelidonsäure im Überschuss von Ätzkalilauge gelöst und in die Lösungen Chlorgas geleitet.

Die mittelst Erwärmens von Chlor befreite Flüssigkeit wurde dann mit Salzsäure übersäuert, die herauskrystallisirte Säure in Wasser gelöst und durch wiederholtes Umkrystallisiren gereinigt.

Die Säure krystallisirt in feinen durchsichtigen, büschelförmig angereihten Nadeln, welche aus schief rhombischen Säulen bestehen.

An der Luft verwittern die Krystalle und erhalten ein asbestartiges Aussehen.

In Wasser, namentlich in warmem, löst sich die Säure leicht auf, etwas schwerer löslich ist sie in Alkohol.

Ihr chemisches Verhalten ist jenem der Bromchelidammsäure gleich.

Bei höherer Temperatur spaltet sich Kohlensäure unter Bildung von gechlortem, in Nadeln sublimirbaren Amid. Mit Eisenchlorid entsteht dieselbe purpurrothe Reaction wie mit der Bromchelidammsäure. Mit Silbernitrat oder Bleiacetat entstehen weisse, flockige Niederschläge, welche beim Erwärmen krystallinisch werden, sich in kochendem Wasser lösen und in Nadeln herauskrystallisiren.

Die Analyse gab:

I. 0·508 Grm. lufttrockener Säure verlor bei 100° C. 0·034 Grm. H_2O.
II. 0·2365 Grm. Substanz der bei 100° getrockneten Säure 0·2776 Grm. CO_2, 0·0386 Grm. H_2O.
III. 0·419 Grm. Substanz 0·505 Grm. AgCl.

Berechnet für $C_7H_3Cl_2NO_5+H_2O$	Gefunden I	Gefunden II	Gefunden III
C = 32·06%	—	32·01%	—
H = 1·14	—	1·11	—
Cl = 30·92	—	—	29·79%
H_2O = 6·66	6·69%	—	—

Chlorchelidammsaures Silber $C_7Cl_2NO_5.Ag_3$.

Die wässerige Lösung der Säure wurde mit Ammoniak neutralisirt und mit Silbernitrat versetzt, der entstandene Niederschlag mittelst Aufkochens in Lösung gebracht und das beim Abkühlen in feinen Nadeln herauskrystallisirte Salz durch Umkrystallisiren gereinigt.

Die Analyse des bei 100° getrockneten Salzes gab:

I. 0·516 Grm. Substanz 0·290 Grm. CO_2, 0·249 Grm. H_2O.
II. 0·412 Grm. Substanz 0·220 Grm. CO_2, 0·008 Grm. H_2O.

Berechnet für $C_7Cl_2NO_5Ag_3$	Gefunden I	Gefunden II
C = 14·66%	—	14·56%
H = —	—	0·20
Cl = 12·39	11·94%	—
Ag = 56·55	56·20	—

Chlorchelidammsaures Blei $2(C_7Cl_2NO_5)Pb_3$.

Wurde wie das Silbersalz mittelst Fällung der Säure mit Bleizuckerlösung und Lösung des krystallinischen Niederschlages und Umkrystallisiren erhalten.

In dem bei 100° C. getrockneten Bleisalz wurde bloss das Blei bestimmt. 0·2796 Grm. Salz gaben 0·2249 Grm. $PbSO_4$.

Berechnet für $2(C_7Cl_2NO_5)Pb$	Gefunden
$Pb = 55·49\%$	$54·80\%$

Die Zusammensetzung der Chlorchelidammsäure ist gleich dem Bromderivat. Die zwei dargestellten Silbersalze unterscheiden sich von einander insofern, als in der Bromchelidammsäure zwei Atome und in der Chlorchelidammsäure drei Atome Silber vorkommen.

Jodchelidammsäure $C_7H_3J_2NO_5$.

Jod für sich oder in Lösung von Jodkalium greift die Chelidammsäure nicht an.

Wird dagegen die Säure im Überschuss von Kalilauge gelöst und Jod zugesetzt, bis die Lösung kein Jod mehr aufnimmt, und die noch warme gelbliche Flüssigkeit mit Salzsäure übersäuert, so erstarrt sie zu einer filzartigen, aus langen, feinen Nadeln bestehenden Masse.

Werden die von der Mutterlauge getrennten Krystalle zweimal umkrystallisirt, so ist die Säure bereits rein.

Die Säure ist in kaltem und in warmem Wasser leicht löslich. Die in der Wärme bewirkte Lösung erstarrt stets zu einer filzartigen Krystallmasse. In Alkohol ist sie schwerer löslich, noch unlöslicher in Äther.

Sie gibt die Reactionen der vorangehenden zwei Halogenderivate, namentlich entsteht die rothe farbige Reaction mit Eisenchlorid. Das Eisensalz krystallisirt ebenfalls in feinen, rothen Nadeln, und Silber- oder Bleisalze fällen weisse Niederschläge heraus.

Bei höherer Temperatur wird sie zersetzt, es entwickeln sich violette Dämpfe von Jod, und es kann nicht — wie bei den

früheren Halogenderivaten — das entsprechende Jodchelamin durch Sublimation dargestellt werden.

Die Bestimmung des Jod bestätigte eine analoge Zusammensetzung der Säure mit den zwei vorangehenden Halogenderivaten.

I. 0·639 Grm. der Säure lufttrocken, verlieren bei 100° C. 0·046 Grm. H_2O.

II. 0·593 Grm. Säure gaben 0·635 Grm. AgJ.

Berechnet für $C_7H_3J_2NO_5$	Gefunden
$J = 58·39\%$	$57·84\%$

Chelamin (Oxypiridin) C_5H_5NO.

Das Chelamin entsteht, sobald die Chelidammsäure einer höheren Temperatur ausgesetzt wird, oder auch, wenn die später einzuführende Pyrosäure (Chelsäure), welche man bei der trockenen Destillation der Chelidonsäure als Anhydrid erhält, mit Ammoniak behandelt wird.

Erhitzt man nämlich die Chelidammsäure nach und nach höher, so fängt sie bei 250° C. an zu schmelzen, wird gelblich gefärbt und nun beginnt unter bedeutendem Aufschäumen eine beträchtliche Gasentwicklung.

Das Gas ist Kohlensäure. Diese Reaction dauert eine Zeit lang an, dann hört die Gasentwicklung auf und die früher zähe, stark schäumende Masse wird dünnflüssig.

Wird sie nun weiter erhitzt, so kommt sie ins Kochen, und wird die Operation in einer Retorte vorgenommen, so destillirt eine ungefärbte Flüssigkeit über, welche schon im Retortenhalse krystallinisch erstarrt.

Bei vorsichtiger Destillaion bleibt nur eine Spur Kohle zurück. Zu Ende der Destillation tritt ein schwacher Geruch nach Bittermandelöl auf.

Dieses zu einer Krystallmasse erstarrte Destillat wird in Wasser oder Alkohol gelöst, woraus es rein herauskrystallisirt.

Bei der Bereitung kann die Destillation auch ganz wegfallen. Man erhitzt die Säure in einer Schale auf etwa 250° C.,

wo die Zersetzung beginnt und dann bei niedriger Temperatur fortschreitet. Der Process ist beendet, wenn der Inhalt dünnflüssig wird, ruhig schmilzt und sich keine Kohlensäure mehr entwickelt. Aus der erkalteten krystallinischen Masse erhält man das Amid durch Umkrystallisiren rein.

Gleich unmittelbar rein erhält man dasselbe, wenn statt der Säure das chelidammsaure Blei einer Destillation unterworfen wird.

Die Zersetzung des Salzes beginnt unter Entwicklung von kohlensaurem Gas, bei 280—300° C. und das Amid destillirt als eine vollkommen ungefärbte Flüssigkeit über, welche zu einer ungefärbten, aus Nadeln bestehenden Masse erstarrt.

Bei der Bereitung des Chelamids aus der Pyrosäure wird das gewöhnlich ungefärbte Destillat, welches — wenn es wasserfrei ist — neutral reagirt, mit concentrirtem Ammoniak in Überschuss versetzt, und die schön morgenroth gefärbte Flüssigkeit bis zur Krystallisation abgedampft, wobei sie zu einer gelbgefärbten, von ungefärbten Krystallen durchsetzten Masse erstarrt. Sie wird dann mit Alkohol behandelt. Die ungefärbten, das Chelamid darstellenden Krystalle lösen sich in Alkohol auf und werden durch Umkrystallisiren gereinigt.

Das auf die eine oder die andere Art erhaltene Chelamid krystallisirt in ungefärbten Nadeln oder grösseren Prismen, welche bei 62° C. schmelzen und an der Luft leicht verwittern. Das vom Krystallwasser befreite Amid schmilzt auch noch unter 100° C. etwa bei 95—96° C.

Neuester Zeit wurden mehrere Oxypyridine von gleicher Zusammensetzung C_5H_5NO aber abweichenden Eigenschaften, namentlich was den Schmelzpunkt betrifft, untersucht und bekannt gemacht.

So schmilzt das von Ost untersuchte bei 148° C. Das von Fischer und Körner bei 123·5° C. und König's und Geigy's Oxypyridin bei 107° C.

Daraus ergibt sich, dass unser Oxypyridin mit dem vorangeführten nicht identisch ist.

Es ist in Wasser und Alkohol leicht, in Äther schwer löslich. Wasser löst bei 15° C. gleiche Theile auf. Warm gemachte Lösungen erstarren beim Abkühlen zu einer Krystallmasse.

Die Reaction ist neutral. Mit Säuren stellt es schön und leicht krystallisirende Verbindungen dar. Dies gilt aber insbesonders für die Salpetersäureverbindung.

Mit Platinchlorid gibt es ein in grossen Krystallen schön krystallisirtes Platindoppelsalz, mit Quecksilber zwei Verbindungen, und vereinigt sich auch mit Silbernitrat.

Mit Zinkstaub erhitzt, wird es, wie Lieben bereits zeigte, zu Pyridin reducirt.

Es lässt sich leicht bromiren und gibt ein in Wasser schwerer lösliches krystallisirtes Bromchelamid, welches leicht sublimirt und mit Zinkstaub ebenfalls Pyridin entwickelt.

Die Analyse (im Jahre 1855 ausgeführt) ergab folgende Resultate:

I. 0·590 Grm. lufttrockener Substanz verlor beim Trocknen im Vacuum 0·100 Grm. H_2O.
II. 0·335 Grm. gaben 0·340 Grm. Pt.
III. 0·2605 „ „ 0·602 „ CO_2, 0·124 Grm. H_2O.
IV. 0·209 „ „ 0·4862 „ CO_2, 0·100 „ H_2O.
V. 0·2238 „ „ 0·5225 „ CO_2, 0·115 „ H_2O.

Berechnet für $C_5H_5NO + H_2O$	Gefunden				
	I	II	III	IV	V
C = 63·16%	—	—	63·03%	63·44%	63·67%
H = 5·26	—	—	5·29	5·31	5·71
N = 14·74	—	14·37%	—	—	—
H_2O = 15·93	16·95%	—	—	—	—

Platinverbindung $(C_5H_5NO.ClH)_2PtCl_4 + H_2O$.

Die Platinverbindung wurde erhalten durch Versetzen einer mit Salzsäure schwach angesäuerten, wässerigen Lösung des Amids mit Platinchlorid, Abdampfen bis zur Krystallisation und Reinigen der Krystalle durch Umkrystallisiren.

Es stellt ziemlich grosse rhombische Säulen von dunkelgelber Farbe dar, welche an der Luft verwittern, in Wasser ist es leicht löslich.

Die Analyse des bei 100° C. getrockneten Platinats ergab:

I. 0·504 Grm. Substanz 0·372 Grm. CO_2, 0·094 Grm. H_2O.
II. 0·5775 „ „ 0·189 „ Pt.
III. 0·550 „ „ 0·178 „ Pt.
IV. 0·540 „ „ 0·1755 „ Pt.
V. 2·097 „ „ verlor beim Trocknen 0·136 Grm. H_2O

Berechnet für $(C_5H_5NO.ClH)_2PtCl_4 + H_2O$	Gefunden				
	I	II	III	IV	V
C = 19·91%	20·12%	—	—	—	—
H = 1·99	2·07	—	—	—	—
N = 4·65	—	4·63%	—	—	—
Pt = 32·75	—	—	32·40%	32·51%	—
H_2O = 5·63	—	—	—	—	6·10%

Quecksilberverbindungen.

Das Amid gibt mit Quecksilberchlorid zwei Verbindungen; die eine entsteht, wenn Sublimatlösung mit Chelamid gefällt wird, und bildet einen weissen krystallinischen, in Wasser schwer löslichen Niederschlag.

Die Bestimmung des Chlors und des Quecksilbers führte zu der Formel $C_5H_5NOHgCl_2$.

0·381 Grm. Substanz gaben 0·156 Grm. AgCl, 0·136 Grm. HgS.

Berechnet für $C_5H_5NOHgCl_2$	Gefunden
Cl = 30·77%	30·79%
Hg = 10·92	10·12

Die zweite Verbindung wurde durch Fällung des salzsauren Chelamids mit Sublimat, Lösen des krystallinischen Niederschlages in Wasser, woraus es in langen, weissen Nadeln herauskrystallisirte, erhalten, und verlor im Vacuum getrocknet 12·17% H_2O.

Die Analyse ergab:

0·9606 Grm. Substanz, 0·993 Grm. AgCl, 0·649 Grm. HgS.

Berechnet für $C_5H_5NO\,ClH.2HgCl_2$	Gefunden
$Cl = 26·35\%$	$25·56\%$
$Hg = 59·39$	$58·24$

Silberverbindung $C_5H_5NO.NO_3H.NO_3Ag$.

Das Chelamid verbindet sich mit Silbernitrat zu einer in Wasser löslichen, in rhombischen Tafeln krystallisirenden Verbindung, aus welcher bei längerem Kochen Silber reducirt wird. Beim Erhitzen schmilzt es und explodirt endlich.

Die Analyse ergab:

0·387 Grm. Substanz, 0·174 Grm. AgCl.

Berechnet für $C_5H_5NO.NO_3H.NO_3Ag$	Gefunden
$Ag = 32·93\%$	$33·85\%$

Salzsaures Chelamid $C_5H_5NO.ClH$.

Das salzsaure Chelamid wurde erhalten durch Lösen des Amides im Überschusse von Salzsäure, Abdampfen und Trocknen bei 100° C. bis kein Gewichtsverlust stattfand.

Beim Trocknen färbte sich die Verbindung schwach roth. Wird sie einer höheren Temperatur ausgesetzt, so schmilzt sie zu einer rothen Masse und verdunstet dann. Die Analyse ergab:

I. 0·539 Grm. Chelamid gab salzsaures Chelamid 0·738 Grm., nahm daher 0·199 $ClH = 27·00\%$ auf.

II. 0·4105 salzsaures Chelamid gab 0·441 AgCl.

Berechnet für $C_5H_5NO.ClH$	Gefunden
$ClH = 27·76\%$	$27·30\%$

Chelidonsäure und Anilin.

Ich versuchte, ob das Anilin gleichwie das Ammoniak auf Chelidonsäure einwirke.

Wird Chelidonsäure mit Anilin zusammengebracht, so erwärmt sich das Gemenge beträchtlich und erstarrt kurz darauf zu einer harten, krystallinischen Masse von Chelidonsauren-Anilin, welches in Wasser gelöst und abgedampft, in ziemlich grossen ungefärbten durchsichtigen Säulen krystallisirt. Die Verbindung reagirt sauer, auch dann, wenn die wässerige Lösung von Chelidonsäure mit einem grossen Anilinüberschusse behandelt wurde.

Das chelidonsaure Anilin schmilzt beim Erhitzen. Beim gelinden Erwärmen wird es roth, endlich dunkelpäonienroth gefärbt, steigert man die Temperatur, so schmilzt es; es entwickelt sich Kohlensäure, nud die Reaction ist als beendet anzusehen, wenn sich keine Gasblasen mehr entwickeln.

In diesem Zustande ist die gelbe Schmelze dünnflüssig, braun gefärbt, und erstarrt beim Abkühlen zu einer aus concentrisch vereinigten Nadeln bestehenden Masse.

Wird die Masse in warmem Wasser gelöst, so krystallisiren beim Abkühlen aus der schwach gelblich gefärbten Flüssigkeit lange, ungefärbte Nadeln, die durch einmaliges Umkrystallisiren chemisch rein erhalten werden.

Die Verbindung stellt ein dem Chelamid entsprechendes Anilid dar. Es krystallisirt in langen, ungefärbten Nadeln. In kaltem Wasser ist es schwerer löslich. Warmes Wasser löst beträchtliche Mengen davon auf; eine heiss gesättigte Lösung erstarrt zu einem Krystallbrei. In Alkohol ist es auch leicht löslich, schwerer löslich in Äther.

Es scheint mit anderen Körpern keine Verbindungen einzugehen. Versetzt man heiss gesättigte Lösungen mit Sublimat, Silbernitrat und mit Platinchlorid, so krystallisirt das unveränderte Anilid wieder in Nadeln heraus.

In Säuren löst es sich ohne Veränderung auf, durch Verdünnen mit Wasser und Abdampfen scheidet es sich wieder in ungefärbten Nadeln heraus.

In kalter Kalilauge sind die Krystalle unlöslich, in warmen lösen sie sich auf und fallen beim Abkühlen wieder heraus.

Beim Abdampfen der kalischen Lösung wird die Masse intensiv gelb gefärbt, es tritt Zersetzung, Gasblasen und der Geruch nach Anilin ein.

Die Analyse der getrockneten Verbindung gab:

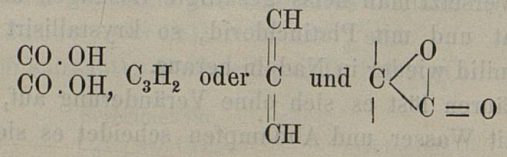
I. 1·6505 Grm. lufttrockene Substanz verlor im Vacuum 0·2895 Grm. H_2O.

II. 0·2778 Grm. Substanz gab 0·787 Grm. CO_2, 0·1398 Grm. H_2O

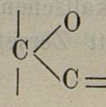
Berechnet für $C_{11}H_{19}NO + 2H_2O$	Gefunden
$C = 77·19\%$	$77·25\%$
$H = 5·26$	$5·55$
$H_2O = 17·39$	$17·39$

Das Anilid krystallisirt mit $2H_2O$.

Was nun die Constitution der Chelidonsäure und ihrer Derivate betrifft, so kann dieselbe aus den bisherigen Ergebnissen der Untersuchung noch nicht mit Bestimmtheit deducirt werden, und es erscheint vielmehr ein weiteres Studium zur Feststellung ihrer Structurformel nothwendig. Erwägt man jedoch einzelne prägnante Reactionen der Chelidonsäure, namentlich die leichte Bildung der Chelihydronsäure aus derselben unter Aufnahme der Elemente des H_2O, nämlich die Umwandlung der neutralen chelidonsauren Salze bei ihrer Behandlung mit Hydroxyden, wobei sie MOH aufnehmen, und dann die gelbgefärbten Salze der Chelihydronsäure darstellen, so lässt nachstehende Hypothese eine plausible Erklärung und den Einblick in den Vorgang dieses Processes dann zu, wenn in dem Molekül der Chelidonsäure $C_7H_4O_6$ folgende drei Atomgruppen angenommen werden.

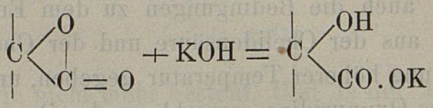


nämlich ausser den der zweibasischen Chelidonsäure zukommenden zwei Carboxylgruppen, ein scheinbar vorgebildetes Acetonskelett, und die Gruppe

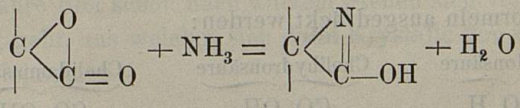


welcher die Rolle eines lactidartigen Anhydrides zukommt, und welches den Anlass gibt:

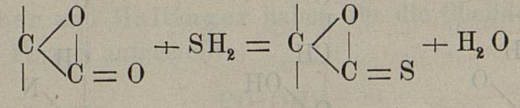
1. Zu der Bildung der chelihydronsauren Salze bei der Behandlung der chelidonsauren Salze mit Hydroxyden.



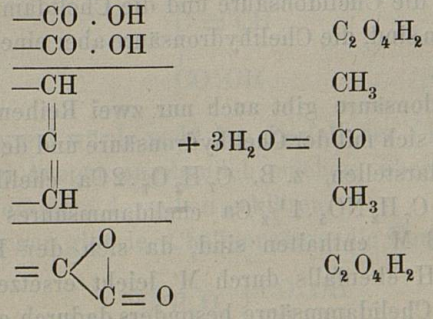
2. Ferner zu dem ebenso leichten Entstehen der Chelidammsäure aus der Chelidonsäure durch NH_3



3. und einer schwefelhaltigen zweibasischen Säure der Thiochelidonsäure durch SH_2

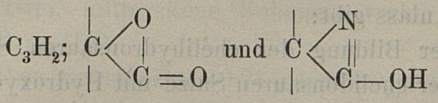


4. Diese Annahme würde nicht minder auch die anderen Verhältnisse der Chelidonsäure, so den Zerfall derselben in Oxalsäure und Aceton:



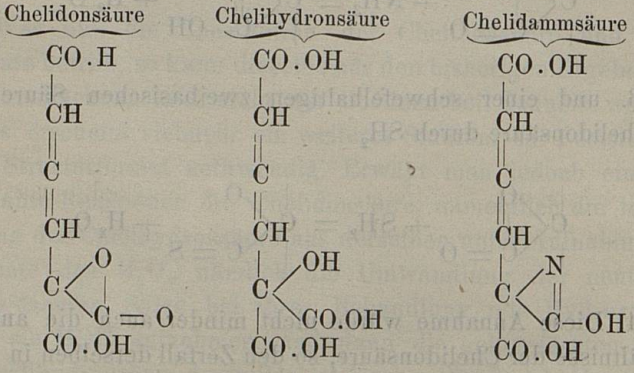
erklären, und ferner auch die Bildung der Pyrosäure $C_5H_4O_2$ durch Abspaltung von $2CO_2$ bei der trockenen Destillation der Chelidonsäure anschaulich machen.

Mit den Gruppen



wären endlich auch die Bedingungen zu dem Entstehen eines Pyridinkernes aus der Chelidonsäure und der Chelidammsäure durch Einwirkung höherer Temperatur gegeben, und somit auch die Bildung des Oxypyridins, sowohl aus der Pyrosäure mittelst Ammoniak, als auch aus der Chelidammsäure durch Abspaltung von Kohlensäure in der Hitze ermöglicht.

Darnach könnte die Constitution dieser Säuren durch folgende Formeln ausgedrückt werden:

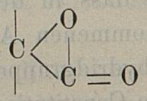


Die Formeln versinnlichen weiter, dass zu Folge der Anzahl der Carboxyle, die Chelidonsäure und die Chelidammsäure zweibasische Säuren sind, die Chelihydronsäure aber eine dreibasische Säure darstellt.

Die Chelidonsäure gibt auch nur zwei Reihen von Salzen, dagegen lassen sich mit der Chelihydronsäure und der Chelidammsäure, Salze darstellen, z. B. $C_7H_2O_7.2Ca$ chelihydronsaures Calcium, und $C_7H_2NO_5.1^1/_2\,Ca$ chelidammsaures Calcium, in denen 4 und 3 M′ enthalten sind, da sich der H, des an C gebundenen OH ebenfalls durch M′ leicht ersetzen lässt, was namentlich die Chelidammsäure besonders dadurch charakterisirt, dass auch ein dreibasisches Kalksalz entsteht.

Weiter wäre daraus ersichtlich, dass nur die Chelidonsäure und ihre Salze sich in eine stickstoffhältige Säure, beziehungs-

weise die chelidammsauren Salze umwandeln können, die Chelihydronsäure dieser Umwandlung aber nicht mehr fähig ist, weil die Atomgruppe

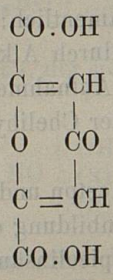


als solche darin nicht mehr besteht. Und in der That kann man auf das chelihydronsaure Blei oder Calcium durch lange Zeit Ammoniak einwirken lassen, ohne dass sich dieselben verändern würden, wogegen die chelidonsauren Salze, namentlich das chelidonsaure Blei schon nach kurzem Stehen sich verändert und in Lösung geht, aus welcher sich dann Krystalle von chelidammsaurem Bleiammon

$$C_7H_2NO_5\begin{cases}Pb\\NH_4\end{cases}$$

abscheiden.

Lieben und Haitinger haben für die Chelidonsäure die rationelle Formel aufgestellt:



Diese Formel würde wohl den Zerfall der Chelidonsäure in Oxalsäure und Aceton anschaulich machen, aber nur schwierig das andere Verhalten derselben erklären.

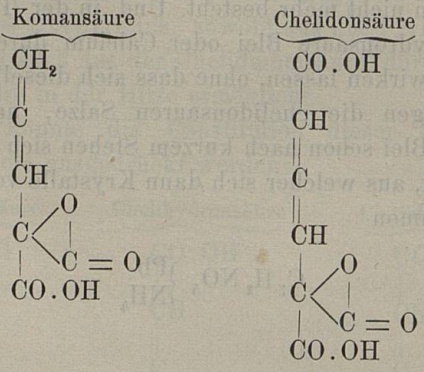
Ost dagegen gibt der Chelidonsäure die Formel

$$C_5H_2O_2\begin{cases}CO.OH\\CO.OH\end{cases}$$

und hält sie für carboxylirte

$$C_5H_3O_2.CO.OH$$

Komansäure, was nicht allein in dem Ausdruck ihrer Formeln, sondern auch wegen der analogen Eigenschaften beider Säuren eine Berechtigung zu haben scheint. Man kann aber mit demselben Rechte annehmen, dass in der Komansäure auch die in der Chelidonsäure angenommenen Atomgruppen, nämlich das Acetonskelett und die Anhydridgruppe vorkommen, und ihr eine der Chelidonsäure analoge Constitution zukommen dürfte.



Diese Annahme würde auch die Eigenschaften der Komansäure von Ost und das Wesen des Vorganges bei ihrer Zersetzung und Umsetzung erklären, namentlich:

1. Ihre Umwandlung durch Alkalien in eine andere Säure, offenbar in eine durch die Aufnahme der Elemente von Wasser entstehende zweibasische der Chelihydronsäure analoge Komanhydronsäure $C_6H_6O_5$,

2. ihre Zersetzung in Aceton und Oxalsäure,

3. ferner die leichte Umbildung derselben durch Ammoniak in die stickstoffhaltige Oxypicolinsäure $C_6H_5NO_3$ und endlich

4. ihr Zerfall bei höherer Temperatur in Pyrokoman $C_5H_4O_2$, welches offenbar dasselbe Pyroproduct ist, welches bei höherer Temperatur aus der Chelidonsäure entsteht, und das ich als das Anhydrid $C_5H_4O_2$ — Chelidan — ansehe.

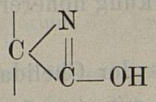
Alle Verhältnisse der Komansäure stimmen mit jenen der Chelidonsäure vollkommen überein, und die letztere könnte als carboxylirte Komansäure betrachtet werden.

Der Gedanke liegt nahe, dass durch Abspaltung von nur einem CO_2 aus der Chelidonsäure Komansäure entstehen müsste; die in dieser Richtung mit Chelidonsäure bei verschieden hoher

Temperatur bisher vorgenommenen Versuche ergaben jedoch die Abspaltung von $2\,CO_2$.

Was weiter die Constitution der Chelidammsäure betrifft, so wäre die Formel derselben, wie oben bereits besprochen zu betrachten.

In Folge ihres leichten Entstehens durch Ammoniak ist die Anhydridgruppe in der Chelidonsäure von selbst geboten; und man kann auch die weiteren Componenten der Chelidonsäure in der Chelidammsäure annehmen und schliesslich die Gruppe



als wahrscheinlich vorhanden zulassen, in welcher der Stickstoff, weil mit zwei Kohlenstoffen gebunden der Eliminirung durch die gewöhnlichen Agentien widersteht und dem Hydroxyl ein mehr sauerer Charakter zufällt.

Lieben und Haitinger betrachten die Säure als Oxypiridindicarbonsäure

$$C_5H_3NO \begin{cases} CO.OH \\ CO.OH \end{cases}$$

was mit der Anschauung Ost's, der sie für carboxylirte Oxypicolinsäure

$$C_5H_2NO \begin{cases} OH \\ CO.OH \\ CO.OH \end{cases}$$

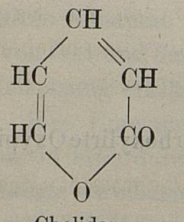
hält, zusammenfällt, — und zwar nur aus dem Grunde, weil sie sich bei höherer Temperatur in Oxypiridin und CO_2 spaltet und bei der Destillation mit Zinkstaub Pyridin liefert.

Ob der Chelidammsäure in der That diese Constitution zukommt oder nicht, und sie als eine Pyridinsäure anzusehen ist, lasse ich vorläufig als fraglich dahingestellt, weil diese Annahme voraussetzt, dass in dem Molekül der Säure das Pyridin bereits vorgebildet ist, und sie nur ein Derivat des Pyridins C_5H_5N darstellt, in dem 3H durch $2\,CO.OH$ und durch ein OH ersetzt sind. Dagegen spricht der Zerfall derselben mit Kaliumpermanganat in Ammoniak, Oxalsäure und eine noch nicht näher

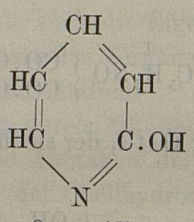
bestimmte Säure, — deren Silbersalz leicht reducirt wird — vielleicht Propargylsäure?

Es ist ferner, wegen Entstehens des Pyridins und Oxypiridins aus der Chelidammsäure nicht nothwendig, dass das Pyridin darin bereits vorgebildet sei, wenn man erwägt, dass die Bildung und das Auftreten von Pyridin vielen stickstoffhältigen Kohlenstoffverbindungen zukommt, wenn sie höherer Temperatur ausgesetzt werden. In der Chelidonsäure kommen Atomcomplexe vor, die der Bildung von Pyridin durch Umlagerung ihrer Atome — wie dies häufig bei der Einwirkung höherer Temperatur stattfindet — nicht entgegen stehen.

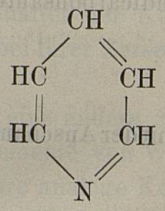
Dagegen ist das aus der Chelidammsäure durch trockene Destillation erhaltene, von mir ursprünglich als Amid betrachtete Chelamid als Oxypyridin aufzufassen, und es dürfte auch das aus der Chelidonsäure, ebenfalls durch trockene Destillation, entstehende Pyrosäureanhydrid $C_5H_4O_2$ — Chelidan — Ost's Koman — der eigentliche, dem Benzol und Pyridin analog construirte Kern sein,



Chelidan
(Koman)



Oxypyridin



Pyridin

von dem die verschiedenen Oxypyridine sich deriviren lassen und welchem dann der Namen Pyrigen zufallen sollte.

Der Pyridinkern ist jedoch weder in der Chelidonsäure noch in der Mekonsäure als vorgebildet anzunehmen, sondern als das Product der Einwirkung höherer Temperatur auf diese Säuren und ihre Ammonderivate anzusehen, und dürften daher diese Säuren — als solche — mit den Pyridinen in keinem anderen, oder näheren Nexus stehen.

Über Camphoronsäure.

(Vorläufige Mittheilung.)

Von **J. Kachler** und **F. V. Spitzer.**

(Aus dem Laboratorium des Prof. A. Lieben.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 10. Juli 1884.)

Im Anschlusse an unsere Arbeiten über Campherderivate, schien es uns von Interesse, auch mit den aus Campher entstehenden Säuren weitere Reactionen auszuführen und wir haben zunächst mit der sogenannten Camphoronsäure Versuche gemacht.

Schon vor längerer Zeit hat der eine von uns die Camphoronsäure unter den aus Campher durch Oxydation mit Salpetersäure entstehenden Producten isolirt und näher beschrieben[1].

Damals wurde ihre Zusammensetzung, der Formel $C_9H_{12}O_5 + + H_2O$ entsprechend, aufgefasst.

Dem gegenüber hat R. Kissling[2] in einer Abhandlung über die Constitution der Camphoronsäure behauptet, dass die Verbindung $C_9H_{12}O_5$ als ein Esteranhydrid aufzufassen sei und der Camphoronsäure eigentlich die Formel $C_9H_{14}O_6$ zukomme.

Wir haben die Eigenschaften derselben, die Bildungsweise und Zusammensetzung ihrer Salze neuerdings festgestellt, ferner Acetylchlorid, Phosphorchlorid etc. einwirken lassen und ausserdem Oxydationsversuche ausgeführt.

Wir wollen vorläufig nur anführen, dass aus Camphoronsäure durch fortgesetzte Einwirkung von Königswasser, neben einer mit der Salpetersäure flüchtigen chlorhaltigen Substanz (wahrscheinlich $C_6H_9ClO_4$), hauptsächlich zwei isomere Verbindungen

---

[1] Annal. d. Chem. u. Pharm. 159, 286. Sitzungsb. d. k. Akad. d. Wissensch. II. Abth. Juliheft 1871.

[2] Inaugural-Dissert., Würzburg 1878.

$C_9H_{12}O_6$ gebildet werden, wovon eine derselben als die sogenannte Oxycamphoronsäure [1] erkannt wurde.

Durch Oxydation mittelst übermangansaurem Kali und Schwefelsäure entsteht neben Kohlensäure und Essigsäure eine neue, schön krystallisirende Substanz, welcher nach den bisherigen Resultaten die Formel $C_8H_{12}O_4$ zukommt. Dieselbe schmilzt bei 222° C. (uncor.) unter Abspaltung von Kohlensäure, sublimirt unverändert und bildet Salze, von welchen bisher das Silbersalz $C_8H_{11}AgO_4$ und die Baryumsalze $C_8H_{11}BaO_4+H_2O$ und $C_8H_{10}BäO_4+5H_2O$ analysirt wurden.

Wir werden selbstverständlich die angeführten Reactionen weiter verfolgen und die dabei entstehenden Verbindungen genau untersuchen.

---

[1] Annal. d. Chem. u. Pharm. 159, 296.

Zur Kenntniss der Dichinolyle.

Von **Otto W. Fischer.**

(Aus dem Laboratorium der Wiener Handelsakademie X.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 17. Juli 1884.)

Ähnlich wie zwei Moleküle Benzol unter Austritt von zwei H-Atomen zu einem Molekül Diphenyl sich vereinigen, entstehen durch Vereinigung zweier Chinolinmoleküle unter Austritt von zwei H Verbindungen von der Formel $C_{18}H_{12}N_2$, von welchen Dichinolylen bis heute zwei bekannt sind. Eines derselben hat Weidel[1] durch Einwirkung von metallischem Natrium auf Chinolin erhalten (α-Dichinolyl, Schmelzpunkt 175·5°); das zweite haben Japp und Graham[2] aus Benzoylchlorid und Chinolin dargestellt (β-Dichinolyl, Schmelzpunkt 191°), welch' letzteres Weidel[3] auch in geringer Menge unter den Destillationsproducten der Cinchoninsäure mit Kalk aufgefunden hat. Endlich haben noch Williams[4] und nach ihm Claus[5] durch Erhitzen von salzsaurem Chinolin allein oder unter Zusatz von Anilin oder Chinolin auf 180—200° eine krystallisirte Base vom Schmelzpunkte 114° erhalten, die aber nur amorphe Salze bildet und die sie als Dichinolin $C_{18}H_{14}N_2$ ansprechen, also als wirkliches Condensationsproduct des Chinolins.

Wie bei den genannten Körpern die Chinolinreste verbunden sind, ist bisher nicht bekannt, da die einzigen hierüber angestellten Versuche von Weidel, durch Oxydation des α-Dichinolyls zu einer Säure zu gelangen, die aller Wahrscheinlichkeit nach Rückschlüsse gestattet hätte, ohne Resultat blieben.

---

[1] Monatshefte II. 491.

[2] Berl. Berichte 1881. 1287.

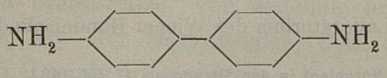
[3] Monatshefte II. 501; siehe auch König's, Berl. Ber. 1879. 99.

[4] Berl. Berichte 1881, 1110.

[5] Berl. Berichte 1881, 1940.

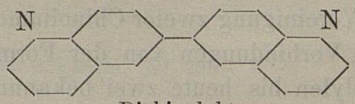
Durch Anwendung der Skraup'schen Glycerin-Chinolinreaction auf die beiden isomeren Diamidodiphenyle konnten nun möglicherweise auf synthetischem Wege Dichinolyle gewonnen werden, deren Verkettung bekannt ist.

Die ersten Versuche gelangten mit dem Benzidin zur Ausführung, welches die beiden NH_2-Gruppen in der Parastellung besitzt,



Benzidin,

von welchem also ein Dichinolyl folgender Constitution zu erwarten war:



Dichinolyl[1]

14 Grm. Benzidin, 9·6 Grm. Nitrobenzol, 48 Grm. Glycerin und 40 Grm. englische Schwefelsäure wurden in einem Kolben vor dem Rückflusskühler auf dem Sandbade $2^1/_2$ Stunden lang erhitzt. Die anfangs durch gebildetes Benzidinsulfat breiige Masse kam nach vollständiger Verflüssigung in gelindes Sieden, wurde dann bald braun und dickflüssig. Schon nach zwei Stunden war kein Nitrobenzol mehr nachweisbar. Chinolin ist bei der Reaction höchstens in Spuren gebildet worden, da aus der mit Wasser verdünnten und alkalisch gemachten Flüssigkeit durch Wasserdampf nur einige milchige Tropfen übergingen, deren Geruch mit dem des Chinolins übrigens nicht ganz übereinfiel.

Das im Destillationskolben zurückgebliebene schwarze Harz wurde nun erkalten gelassen, mit Wasser gut gewaschen und dann wiederholt mit Benzol ausgekocht. Die ersten Benzolauszüge sind intensiv gelb gefärbt; nach zwei- bis dreimaliger Wieder-

[1] Die Bezeichnung „Dichinolyl" für diese Base und deren Isomere ist wohl die natürlichste, dem Namen Dichinolin zum mindestens desshalb schon vorzuziehen, um Verwechslungen mit den von Williams und Claus dargestellten Basen, welche die genannten Chemiker als wirkliche „Dichinoline" $(C_9H_7N)_2$ ansehen, zu vermeiden.

Skraup.

holung geht fast nichts mehr in Lösung. Eine ziemliche Menge eines spröden Harzes, das fast wie Aldehydharz aussieht und das beim Erhitzen nicht die Spur Chinolingeruch gibt, bleibt zurück. Die vereinigten Benzollösungen wurden durch Schütteln mit geglühter Pottasche getrocknet und bis auf einen geringen Rest abdestillirt. Aus dem Rückstande schieden sich nun beim Erkalten reichlich gelbe Krystalle aus, die durch Absaugen von der Mutterlauge getrennt, auf Thonplatten gestrichen und schliesslich im Wasserbade vollständig getrocknet wurden.

Die so erhaltene noch unreine Base wird nun zur weiteren Reinigung in sehr verdünnter Salzsäure gelöst, mit Kalilauge gefällt und mit Äther ausgeschüttelt, am besten so, dass zu der schon mit Äther überschichteten Lösung Alkali gesetzt wird, weil so die Hauptmenge der Base gleich in Lösung gebracht wird. Die färbenden Verunreinigungen gehen dabei nicht in Äther über.

Nach dem Abdestilliren der Hauptmenge des Äthers hinterbleibt die Base in fast farblosen Blättchen, die rasch abgesaugt, mit Äther gut nachgewaschen und über Schwefelsäure getrocknet werden. Ist nicht alle Mutterlauge verdrängt, so wird die Base beim Trocknen leicht harzig.

Aus 14 Gramm Benzidin wurden so etwa 8 Gramm reiner Base erhalten, die beschriebene Methode ist daher zur Darstellung des Körpers gut geeignet.

Die einmal aus Alkohol umkrystallisirte Base stellt farblose Blättchen mit lebhaftem Perlmutterglanz dar, die bei 175 –176° schmelzen, sowohl in heissem als kaltem Wasser unlöslich sind, aber ziemlich leicht von heissem Alkohol und Benzol, schwieriger von Äther aufgenommen werden. Beim Erhitzen über ihren Schmelzpunkt sublimirt sie anfangs in Blättchen (Schmelzpunkt 177°) und destillirt dann über der Thermometergrenze, aber nicht ohne theilweise Zersetzung zu erleiden.

Die Analyse der reinen Verbindung ergab folgende Werthe:

0·2500 Grm. gaben 0·7740 Grm. CO_2 und 0·1098 Grm. H_2O.

	Berechnet für $C_{18}H_{12}N_2$	Gefunden
C	84·37%	84·46%
H	4·69%	4·88%

Das Dichinolyl bildet mit Säuren und Jodmethyl zwei Reihen von gut krystallisirenden Verbindungen.

Neutrales Chlorhydrat. Aus einer Lösung der Base in mässig concentrirter Salzsäure krystallisirt nach einiger Zeit das Chlorhydrat in langen, seideglänzenden Nadeln.

Die Analyse des lufttrockenen Salzes ergab Werthe, die auf die Formel $(C_{18}H_{12}N_2)\,2HCl + 4H_2O$ stimmen.

0·3105 Grm. gaben 0·2196 Grm. AgCl.

Berechnet für $(C_{18}H_{12}N_2)\,2HCl + 4H_2O$	Gefunden
Cl.....17·70%	17·49%

Wird eine alkoholische Lösung der Base sehr vorsichtig mit Salzsäure versetzt, so fallen kugelig zusammengeballte Nadeln aus, die das basische Salz $(C_{18}H_{12}N_2)HCl$ sind.

Das saure Sulfat krystallisirt aus einer Lösung der Base in überschüssiger verdünnter Schwefelsäure in büschelförmig angeordneten langen Nadeln, die sich schon mit Wasser in ihre Componenten zerlegen. An der Luft wird es allmälig gebräunt.

0·2986 Grm. luftrockener Substanz gaben 0·3090 Grm. $BaSO_4$.

Berechnet für $(C_{18}H_{12}N_2)\,2H_2SO_4$	Gefunden
H_2SO_4.....43·36%	43·52%

Neutrales Sulfat. Es fällt als weisser krystallinischer Niederschlag aus, wenn eine Lösung der Base in Alkohol mit der berechneten Menge Schwefelsäure versetzt wird. Mit Wasser zersetzt es sich und bräunt sich beim Liegen an der Luft, noch stärker beim Trocknen.

0·3423 Grm. luftrockene Substanz gaben 0·1948 Grm. $BaSO_4$.

Berechnet für $(C_{18}H_{12}N_2)H_2SO_4 + 3H_2O$	Gefunden
H_2SO_4.....24·01%	23·93%

Die drei Moleküle Krystallwasser werden erst vollständig bei 150° abgegeben.

0·2508 Grm. lufttrockene Substanz verloren 0·0333 Grm.

Berechnet für $(C_{18}H_{12}N_2)H_2SO_4+3H_2O$	Gefunden
H_2O.....13·23%	13·27%

0·2175 Grm. bei 150° getrocknet gaben 0·1431 Grm. $BaSO_4$.

Berechnet für $(C_{18}H_{12}N_2)H_2SO_4$	Gefunden
H_2SO_4.....27·68%	27·76%

Platindoppelverbindung. Auf Zusatz von Platinchlorid zur heissen, verdünnt salzsauren Lösung der Base fällt augenblicklich ein matt orangegelber, fein krystallinischer Niederschlag aus, der in kaltem und heissen Wasser und in Salzsäure nahezu unlöslich ist.

0·2993 Grm. bei 105° getrocknet verloren 0·0036 Grm. H_2O = 1·20 Proc.
0·2957 Grm. bei 105° getrocknet gaben 0·0867 Grm. Pt.

Berechnet für $(C_{18}H_{12}N_2)H_2Cl_6Pt$	Gefunden
Pt.....29·31%	29·32%

Chromat. Wird zu einer heissen Lösung der Base in möglichst wenig verdünnter Salzsäure Kaliumbichromat gebracht, so fällt augenblicklich das Chromat in feinen, glänzenden Nadeln von röthlichgelber Farbe aus, die in heissem Wasser nahezu unlöslich sind, aus kochender verdünnter Salzsäure aber umkrystallisirt werden können.

0·2591 Grm. gaben 0·0819 Grm. Cr_2O_3.

Berechnet für $(C_{18}H_{12}N_2)H_2Cr_2O_7$	Gefunden
CrO_3....32·06%	31·61%

Pikrat. Lichtgelbe mikroskopische Prismen, die schon beim Vermengen der kochenden, alkoholischen Lösungen der Componenten ausfallen und die in Wasser und Alkohol kaum löslich sind. Über 260° erhitzt, zersetzen sie sich.

0·2012 Grm. bei 100° getrocknet gaben 0·4353 Grm. CO_2 und 0·0744 Grm. H_2O.

Berechnet für $(C_{18}H_{12}N_2)C_6H_2OH(NO_2)_3$	Gefunden
C.....59·38%	59·00%
H..... 3·09%	4·10%

Jodmethylverbindungen. Mit Jodmethyl bildet das Dichinolyl zwei Additionsproducte.

Das Monojodmethyldichinolyl wird in lichtgelben, kleinen Krystallen erhalten, wenn zu einer Lösung der Base in Methylalkohol die berechnete Menge Jodmethyl gebracht wird. Nach einiger Zeit beginnt dann die Krystallausscheidung, die durch einmaliges Umkrystallisiren aus sehr verdünntem Methylalkohol gereinigt wird.

0·2301 Grm. gaben 0·1356 Grm. Ag J.

Berechnet für $(C_{18}H_{12}N_2)CH_3J$	Gefunden
J.....31·91%	31·84%

Dijodmethyldichinolyl. Wird die Base mit einem Überschusse von Jodmethyl im geschlossenen Rohre zwei Stunden lang auf 100° erhitzt, so erhält man nicht die Monojodmethylverbindung sondern die Dijodmethylverbindung. Die Röhre ist mit lichtgelben Krystallen erfüllt, die nach dem Verdunsten des überschüssigen Methyljodids aus verdünntem Methylalkohol umkrystallisirt werden. Dabei fällt vorerst ein scharlachrothes krystallinisches Pulver aus, das der geringen Menge wegen (nicht ganz 0·1 Gramm) nicht weiter untersucht wurde; aus dem Filtrate krystallisirt dann die Dijodmethylverbindung in lichtgelben Krystallen, die bei 280° erweichen, aber erst über 290° schmelzen.

0·3806 Grm. gaben 0·3302 Grm. Ag J.

Berechnet für $(C_{18}H_{12}N_2)2CH_3J$	Gefunden
J.....47·03%	46·88%

Das beschriebene Dichinolyl ist zweifellos identisch mit dem von Herrn Weidel dargestellten α-Dichinolin, wenn auch meine Beobachtungen beim Sulfat und bei der Jodmethylverbindung von

denen des Herrn Weidel etwas abweichen. Ich konnte die Identität beider Verbindungen fernerhin durch Vergleich mit einer Probe des α-Dichinolins constatiren, die Herr Weidel mir freundlichst überliess, wofür ich ihm bestens danke.

Da Herr Weidel die Untersuchung seines α-Dichinolins fortsetzt, habe ich meine Arbeit einstweilen abgebrochen, möchte mir aber vorbehalten, sie auf die aus dem Diphenylin aller Wahrscheinlichkeit nach entstehende Base auszudehnen.

Neben der synthetischen Darstellung des Dichinolyls wurde noch versucht, ob nicht, analog der pyrogenen Bildungsweise des Diphenyls, beim Durchleiten von Chinolin durch glühende Eisenröhren Condensation zu Dichinolyl statt hat.

Von grösstem Einfluss auf den Verlauf der Reaction ist die Höhe der Temperatur; wird sie zu niedrig gehalten, so geht alles Chinolin unverändert über, ist sie zu hoch, tritt totale Verkohlung ein.

Bei richtig regulirter Mitteltemperatur ist der Process, bei dem sich anfangs intensiv empyreumatische Dämpfe entwickeln, von einer unregelmässigen Entwicklung von Gasen begleitet; hauptsächlich Ammoniak und Cyanwasserstoff, während Kohlensäure nicht nachgewiesen werden konnte. Das übergegangene Öl wird fractionirt; bis 120° geht viel Wasser über, das deutlichen Pyridingeruch zeigt, dann unverändertes Chinolin. Der geringe, über 235° siedende dickflüssige Rückstand in Salzsäure gelöst, mit Kalilauge gefällt, schied meist feste schwarze Harzklumpen ab, die durch Auskochen mit Äther nur theilweise in Lösung gebracht wurden. Aus den ätherischen Lösungen hinterblieben zähe, grünlich fluorescirende Syrupe, die an der Luft Feuchtigkeit anzogen und selbst bei wochenlangem Stehen im Vacuum über Schwefelsäure nicht zur Krystallisation gebracht werden konnten. In einem einzigen Falle wurden Krystalle abgeschieden, die aber nie wieder erhalten wurden.

Aus den ausgeschüttelten wässerigen Lösungen konnte durch Äther nach dem Ansäuren eine äusserst geringe Menge eines in Blättchen krystallisirenden Körpers ausgezogen werden, der sich nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus heissem Wasser durch

Geruch, Sublimationsfähigkeit und Schmelzpunkt (119—120°) als Benzoësäure charakterisirte.

Die vereinigten Ätherrükstände wurden nun mit Alkohol behandelt, wobei alles, bis auf die oberwähnten Krystalle in Lösung ging. Letztere wurden nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus absolutem Alkohol, von welchem sie sehr schwer aufgenommen werden, als schwach chamoisgelb gefärbte Blättchen vom Schmelzpunkte 183—184° erhalten.

Die Analyse des Platindoppelsalzes, ein lichtgelber krystallinischer Niederschlag, der beim Vermengen der heissen salzsauren Lösung der Base mit Platinchlorid ausfiel, gab folgende Zahlen:

0·1482 Grm. gaben 0·1853 Grm. CO_2 und 0·0328 Grm. H_2O.
0·2001 „ „ 0·0525 Grm. Pt.
C = 34·09% H = 2·46% Pt = 26·23%.

Mit Pikrinsäure bildet die Base eine Doppelverbindung, die bei 180° erweicht, bei 195—196° schmilzt.

Aus den alkoholischen Lösungen konnten zwei durch ihre Löslichkeit in Eisessig verschiedene Pikrate gewonnen werden, aus denen beim Zersetzen die Basen in Form von festen weissen Blättchen ausfielen, die aber an der Luft sofort total verharzten. Sie wurden zur weiteren Reinigung in die Chromate übergeführt und diese, weil leicht zersetzlich, in die Platindoppelverbindungen verwandelt.

Die aus dem leichter löslichen, reingelben Pikrate (Schmelzpunkt 105—106°) gewonnene Base gab bei der Analyse des Platinsalzes folgende Werthe:

0·2580 Grm. gaben 0·3576 Grm. CO_2, 0·0546 Grm. H_2O und 0·0675 Grm. Pt.
oder C = 34·22% H = 2·35% Pt = 26·16%.

Die anere Bae aus der schwerer löslichen dunkel braungrün gefärbten Pikrinsäureverbindung (Schmelzpunkt undeutlich über 200°) wurde als Platindoppelverbindung und als Chromat analysirt; letzteres schien jedoch schon etwas zersetzt.

0·2909 Grm. gaben 0·0799 Grm. Pt.
0·1852 Grm. gaben 0·2405 Grm. CO_2 und 0·0684 Grm. H_2O
C = 35·41% H = 4·10% Pt = 27·46%.

0·2112 Grm. gaben 0·4011 Grm. CO_2, 0·0632 Grm. H_2O und 0·0552 Grm. r_2O_3.

$$C = 51 \cdot 79\% \quad H = 3 \cdot 32\% \quad Cr_2O_3 = 26 \cdot 13\% .$$

Aus den erhaltenen Analysenresultaten Formeln abzuleiten, ist in diesem Falle wohl unzulässig.

Trotz dieser unsicheren Resultate scheint so viel wohl sichergestellt, dass Chinolin beim Leiten durch glühende Röhren Dichinolyl nicht liefert; das β-Dichinolyl von Weidel kann also nicht aus bereits fertig gebildeten Chinolin entstanden sein.

Vielleicht liefert die Zersetzung des cinchoninsauren Kalkes ohne Kalkzusatz darüber Aufschluss, ein Versuch der nach den Ferien fortgesetzt werden soll.

Über zwei organische Zinnverbindungen.

Von **Otto W. Fischer.**

(Aus dem Laboratorium der Wiener Handelsakademie. IX.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 17. Juli 1884.)

Vor langer Zeit hat Kuhlmann[1] bei seiner Untersuchung über die Ätherbildung durch Einwirkung von Zinntetrachlorid auf absoluten Alkohol eine salzartige Verbindung erhalten, welche er als eine Verbindung von Äther mit $SnCl_4$ ansprach und deren Schmelzpunkt nach seiner Angabe ungefähr bei 75° liegen soll.

Lewy[2], der sie durch Mengen von wasserfreiem $SnCl_4$ mit absolutem Alkohol unter Erkältung auf 0° darstellte und zuerst analysirte, kam zur Formel $C_8H_{12}O_5SnCl_2$,[3] welche er zerlegte in $2C_4H_5O+2HO+2Sn\begin{cases}Cl\\O\end{cases}$.[4]

Girard und Chapoteaut[5] bestätigen im Ganzen Lewy's Angaben, schreiben jedoch die Verbindung $C_4H_5OSnCl_2HO$,[4] ebenso Robiquet[6], der Krystalle von der Zusammensetzung $SnCl_2C_4H_6O_2$ erhalten haben will.

Da nun diese Angaben keine befriedigende Übereinstimmung zeigen, so schien eine neuerliche Untersuchung der fraglichen Verbindung umso wünschenswerther, als auch neuere Lehr- und Handbücher sich über dieselbe sehr widersprechend äussern.

Um sie zu erhalten, verfährt man am einfachsten folgendermassen: 20 Theile reines wasserfreies Zinntetrachlorid[7] werden

---

[1] Ann. Ch. Pharm. 33. Bd., 97 und 192.

[2] Journ. f. prakt. Ch. 36. Bd., 146.

[3] In der citirten Quelle steht in Folge eines Druckfehlers Cl_3.

[4] Alte Formeln C = 6, O = 8, Sn = 58.

[5] Zeitschrift f. Chemie 1867, 454.

[6] Jahresber. (Giessen) 1854, 560.

[7] Das käufliche wasserfreie $SnCl_4$ muss, um es von Schwefelzinn zu befreien, durch mehrmalige Destillation gereinigt werden.

mit 14 Theilen absolutem Alkohol unter Kühlung mit Wasser vereinigt; das Zufügen von $SnCl_4$ geschieht partienweise, da die Masse lebhaft reagirt, sich erwärmt und Salzsäure und Chloräthyl entweichen. Beim Erkalten scheiden sich nun bald weisse Krystallblättchen aus, bis schliesslich das Ganze zu einer breiigen Masse geworden; die Krystalle werden von der Mutterlauge durch Absaugen getrennt, mit wenig absolutem Alkohol nachgewaschen, auf Thonplatten gestrichen und über Kalk und Schwefelsäure getrocknet. Diese Operationen müssen mit thunlichster Schnelligkeit ausgeführt werden, da der Einfluss der Athmosphäre, weil zersetzend, so viel als möglich vermieden werden muss.

Das so erhaltene Salz stellt glänzend weisse, rhombische Krystallblättchen dar, die sich beim Liegen an der Luft rasch zersetzen und zerfliessen. Es ist in kaltem Wasser schwer, leichter in heissem Wasser löslich; die Lösung scheidet jedoch beim Kochen oder schon bei längerem Stehen einen weissen gallertartigen Niederschlag von Zinnoxychlorid aus. In Alkohol und Äther ist es leicht löslich und kann aus ersterem gut umkrystallisirt und in grösseren Individuen erhalten werden; durch Alkalien wird es in Alkohol und ein Gemenge von Zinnhydroxyd und Zinnoxychlorid zerlegt. Der Schmelzpunkt der Krystalle liegt nicht, wie Kuhlmann angibt, bei 75°, sondern ist er überhaupt nicht zu bestimmen, da Zersetzung eintritt.[1]

Die Analyse der Verbindung führte zur Formel $SnCl_3OC_2H_5 + C_2H_6O$ und wird deren Bildung durch folgende Gleichung:

$$C_2H_6O + SnCl_4 = SnCl_3OC_2H_5 + HCl$$

veranschaulicht.

1. 0·3720 Grm. gaben 0·1765 Grm. SnO_2
2. 0·3733 „ „ 0·1777 „ „
3. 0·3320 „ „ 0·4575 „ AgCl

---

[1] Die Schmelzpunktsbestimmungen wurden mit wiederholt dargestellten Proben beider Darstellungsweisen und mit den mannigfachsten Abänderungen versucht; aber selbst zwei gleichzeitig ausgeführte Bestimmungen derselben Probe ergaben Differenzen bis zu 90° (107°—191°).

4. 0·2835 Grm. gaben 0·3906 Grm. AgCl
5. 0·2509 „ „ 0·1467 „ CO_2 und 0·0947 Grm. H_2O
6. 0·2298 „ „ 0·1325 „ „ „ 0·0847 „ „

	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	Berechnet für $SnCl_3OC_2H_5+C_2H_6O$
Sn...	37·32	37·43	—	—	—	—	37·40%
Cl...	—	—	34·09	34·09	—	—	33·75
C ...	—	—	—	—	15·94	15·72	15·21
H ...	—	—	—	—	4·19	4·09	3·48

Für die Formeln von Lewy, Girard und Chapoteaut und Robiquet berechnet sich:

	Lewy	Girard u. Chapoteaut, Robiquet[1]
Sn.....	36·32	33·67
Cl.....	32·74	40·35
C	14·82	13·67
H	3·71	3·42.

Die Verbindung enthält nicht, wie Kuhlmann meint, Äther, oder, wie Lewy glaubt, Chloräthyl. Ein Theil des Salzes wurde mit etwa dem 20-fachen Gewichte Wasser destillirt und die ersten Tropfen getrennt aufgefangen. Im Destillate war nicht eine Spur Äther oder Chloräthyl, wohl aber Alkohol, der mit der Jodoformreaction nachgewiesen wurde, und sehr geringe Spuren von Salzsäure enthalten.

Die Krystalle durch Trocknen bei 100° vom Krystallalkohol zu befreien, gelang nicht, da schon bei halbstündigem Trocknen Bräunung und theilweise Sublimation eintritt.

1. 0·3761 Grm. verloren bei halbstündigem Trocknen 0·0325 Grm.
2. 0·2536 „ „ „ einstündigem „ 0·0386 „

was einem Verluste von 8·64%, beziehentlich 13·47% entspricht, während sich für 1 Molekül Krystallalkohol 14·5% berechnet.

Allein auch schon bei mehrtägigem Stehen im Vacuum über Kalk und Schwefelsäure tritt partielle Zersetzung ein, wie aus folgenden Chlorbestimmungen hervorgeht:

1. 0·3385 Grm. zwei Tage im Vacuum gaben 0·4700 Grm. AgCl.
2. 0·2536 „ „ „ „ „ „ 0·3466 „ „

I.	II.	Berechnet
34·35%	34·64%	33·75%

[1] Gmelin-Kraut, Handbuch. Supplementsband I, 1867, pag. 164.

Obige Bestimmungen machen es mehr als wahrscheinlich, dass Kuhlmann's Salz keine bloss additionelle Verbindung von Äthylalkohol, Äther oder Chloräthyl mit einer Zinnverbindung ist, sondern als ein Zinnchlorid aufgefasst werden muss, in dem ein Chlor durch die Äthoxylgruppe ersetzt ist und das ein Molekül Krystallalkohol aufgenommen hat.

Es wurde nun versucht, ob unter sonst gleichen Umständen aber beim Kochen nicht weitere Ätherification eintritt.

Mit Anwendung derselben Mengenverhältnisse wurde anfänglich zwar wieder gekühlt, dann aber eine halbe Stunde lang auf dem Wasserbade vor dem Rückflusskühler gekocht. Hiebei wird Salzsäure, Äther und Chloräthyl gebildet. Bei stärkerem Erhitzen über freiem Feuer ist die Ätherentwicklung eine lebhaftere, die Flüssigkeit wird jedoch bald dunkel gefärbt und zersetzt sich.

Die beim Erkalten erhaltene Krystallmasse wurde wie früher behandelt und zeigte sich vollkommen identisch mit der oben beschriebenen. Nur scheint in diesem Falle die Ausbeute eine etwas günstigere zu sein.

1. 0·5009 Grm. gaben 0·2419 Grm. SnO_2
2. 0·3205 „ „ 0·1532 „ „
3. 0·4817 „ „ 0·6643 „ AgCl
4. 0·5167 „ „ 0·7127 „ „
5. 0·2672 „ „ 4·1533 „ CO_2 und 0·0899 Grm. H_2O
6. 0·2500 „ „ 0·1423 „ „ „ 0·0828 „ „

	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	Berechnet für $SnCl_3OC_2H_5+C_2H_6O$
Sn...	37·99	37·60	—	—	—	—	37·40%
Cl...	—	—	34·11	34·10	—	—	33·75
C ...	—	—	—	—	15·64	15·52	15·21
H ...	—	—	—	.	3·73	3·68	3·48.

Um zu versuchen, ob nicht vielleicht auf andere Weise mehr Chlor durch die Athoxylgruppe ersetzt werden könne, wurde die auf 10 Grm. Zinntetrachlorid berechnete Menge Natrium (3·5 Grm.) in absolutem Alkohol gelöst und mit der Lösung des $SnCl_4$ in überschüssigem Alkohol vereinigt. Es entstand sofort eine weisse Fällung, die, aus Chlornatrium und etwas Zinnoxyd bestehend, abfiltrirt wurde; das Filtrat wurde über Schwefelsäure im Vacuum verdunsten gelassen, wobei es immer dicker und dicker wurde

und endlich eingetrocknet, eine schwach gelbliche, amorphe Masse, die sowohl in Wasser, als Alkohol und Äther unlöslich ist, hinterliess.

Zur Analyse wurden circa 2 Grm. fein zerrieben, mit absolutem Alkohol übergossen und einige Zeit stehen gelassen, dann abfiltrirt, der Alkohol durch absoluten Äther verdrängt und schliesslich bis zum constanten Gewicht über Schwefelsäure getrocknet. Die Substanz ist dann immer noch etwas chlorhältig (1·25%).

1. 0·2306 Grm. gaben 0·1630 Grm. SnO_2
2. 0·4001 „ „ 0·2828 „ „
3. 0·4583 „ „ 0·1708 „ CO_2 und 0·1220 Grm. H_2O
4. 0·2647 „ „ 0·1014 „ „ „ 0·0786 „ „

Es war also nicht die erwartete Verbindung entstanden; die Analyse passt am besten zur Formel $SnOC_2H_5(OH)_3$.

	I.	II.	III.	IV.	Berechnet für $SnOC_2H_5(OH)_3$
Sn.....	55·60	55·60	—	—	55·14
C.....	—	—	10·16	10·45	11·21
H.....	—	—	2·96	2·29	3·73.

Etwas besser stimmen die Resultate, wenn das Chlor auf $SnCl_4$ berechnet, von der gewogenen Substanzmenge in Abzug gebracht wird. Es ergibt sich dann:

	I.	II.	III.	IV.	Berechnet für $SnOC_2H_5(OH)_3$
Sn.....	56·8	56·8	—	—	55.14
C.....	—	—	10·40	10·68	11·21
H.....	—	—	3·02	3·38	3·73.

Es scheint der Verbindung noch SnO_2 beigemengt zu sein daher der Zinngehalt erhöht, die Werthe für C und H aber herabgedrückt erscheinen.

Um die Substanz gänzlich chlorfrei zu erhalten, habe ich sie mit Wasser bis zum Verschwinden der Chlorreaction, dann mit Alkohol und Äther gewaschen. Eine Zinnbestimmung (66·53%) lehrte jedoch, dass hiebei Zersetzung eingetreten war.

Die mit Natriumalkoholat erhaltene Substanz steht demnach zu Kuhlmann's Verbindung in ähnlichem Verhältniss, wie das normale Zinnhydroxyd zum Zinntetrachlorid.

Zinntetrachlorid	Zinnhydroxyd	Kuhlmann's Verbindung	Verbindung aus Natriumalkoholat
Cl	OH	OC_2H_5	OC_2H_5
Sn^{Cl}_{Cl}	Sn^{OH}_{OH}	Sn^{Cl}_{Cl}	Sn^{OH}_{OH}
Cl	OH	Cl	OH.

Um hiefür weitere Bestätigung zu erhalten, habe ich in die Lösung von Kuhlmann's Salz in Wasser sehr vorsichtig Kalilauge bis zur neutralen Reaction eingetragen. Der entstandene Niederschlag, abfiltrirt und gut gewaschen, enthielt aber nicht die Spur organischer Substanz, war also nicht die Verbindung $Sn(OH)_3OC_2H_5$, und stellte sich als Zinnhydroxyd heraus, während im Filtrate Alkohol und Salzsäure nachgewiesen werden konnten.

Etwas besseren Erfolg hatte der Versuch, aus der Verbindung $SnOC_2H_5(OH)_3$ durch Lösen in concentrirter Salzsäure Kuhlmann's Salz darzustellen. Die Lösung erfolgte in der Kälte, da beim Erwärmen Zersetzung eintritt. Aber erst nach wochenlangem Stehen im Exsiccator erhält man sehr kleine Krystalle, die kohlenstoffhältig sind, und die grösste Ähnlichkeit mit Kuhlmann's Salz haben. Von einer Analyse musste der geringen Menge wegen abgesehen werden.

Über einige basische Salze.

Von **J. Habermann.**

(Vorgelegt in der Sitzung am 17. Juli 1884.)

In der Sitzung vom 19. Juli vorigen Jahres habe ich in einer vorläufigen Mittheilung eine Untersuchung über einige basische Sulfate angekündigt, deren Erscheinen sich, entgegen der damaligen Voraussetzung, desshalb verzögert hat, weil ich das Thema seither wesentlich erweitert, d. h. ausser den Sulfaten auch basische Nitrate und Chloride (Oxychloride) der betreffenden Metalle dargestellt und untersucht habe.

Die Darstellung basischer Verbindungen auch innerhalb dieses erweiterten Umfanges, gelingt, wie mehrfache Versuche gezeigt haben, ausser durch Fällung mit verdünnter Ammoniaklösung noch mittelst, zur vollständigen Umsetzung nicht ausreichenden Mengen von Lösungen der kohlensauren Alkalien, und wie ich hinzufügen kann, des kohlensauren Ammons. Doch ist Ammoniaklösung den anderen Substanzen als Fällungsmittel vorzuziehen, weil die Reindarstellung der neuen Verbindungen mit ihr leichter gelingt.

Übrigens sind manche der Verbindungen, die in dem Folgenden beschrieben werden sollen, seit längerer Zeit bekannt, und wenn sie trotzdem in den Kreis der Untersuchung gezogen wurden, so findet das seine Rechtfertigung darin, dass in einigen Fällen Angaben über die quantitative Zusammensetzung fehlten, oder aber die von mir erzielten analytischen Resultate nicht die wünschenswerthe Übereinstimmung mit jenen zeigten, welche Andere gefunden hatten.

Dargestellt wurden die basischen Sulfate, Nitrate und Chloride des Kupfers, des Nickels, des Cobaltes, des Zinkes und des Cadmiums und wurde bei ihrer Gewinnung im Allgemeinen so verfahren, dass eine concentrirte Lösung des neutralen Salzes in einem Becherglase zum Sieden erhitzt und in die kochende Lösung

sehr stark verdünnte Ammoniaklösung unter fleissigem Umrühren so lange eingetröpfelt wurde, als ein Niederschlag entstand. Die sich zuerst ausscheidenden Antheile des Niederschlages, welche sich manches Mal verunreinigt zeigten, wurden in der Regel beseitigt und die Fällung in der Art zu Ende geführt, dass von Zeit zu Zeit filtrirte Proben der Flüssigkeit auf das Verhalten gegen Ammoniaklösung, respective auf die Bildung eines Niederschlages geprüft und je nach dem Ergebnisse der Prüfung die Fortsetzung der Arbeit geregelt wurde.

Die Abscheidung der Metalle nach der angegebenen Methode als basische Salze, ist in den einzelnen Fällen sehr ungleich vollständig. Während zum Beispiele im gegebenen Momente beim Kupfersulfat die siedend heisse, filtrirte Lösung kaum Spuren von Kupfer enthält, entsteht beim Nickelsulfat selbst in einer Lösung kein Niederschlag mehr, welche noch überaus reiche Mengen der Nickelverbindung enthält.

Zur Darstellung muss weiter gesagt werden, dass während des Erhitzens und Fällens, wie bereits erwähnt, fleissig umgerührt werden muss, um das sehr lästige Stossen, welches namentlich beim Nickelsulfat unter Umständen einen explosionsartigen Charakter annehmen kann, zu verhindern. Die Ursache dieser Erscheinung kann darin gesucht werden, dass sich ein Theil des Niederschlages leicht als festhaftender Überzug an die Gefässwände ansetzt.

Nach beendigter Fällung und vollständigem Erkalten wurde das basische Salz durch Decantation mit Wasser von gewöhnlicher Temperatur gewaschen, schliesslich auf einen Trichter mit einem kleinen Platinkonus gebracht, mit einer Wasserstrahlpumpe gut abgenutscht und mit Rücksicht darauf, dass einige der Verbindungen aus der Luft begierig Kohlensäureanhydrid anziehen, das Präparat auf einem Uhrglas unter einer Glocke über gebranntem Kalk getrocknet. Die so vorbereiteten Substanzen sollen in dem Folgenden stets als lufttrockene bezeichnet werden, wobei es selbstverständlich erscheint, dass das Trocknen unter den angegebenen Umständen bis zur Gewichtsconstanz fortgesetzt wurde.

Wie beim Fällen, so auch beim Waschen etc. zeigen die basischen Salze ein sehr ungleiches Verhalten. So lassen sich

alle die früher genannten Operationen beim Kupfersulfat ohne alle besondere Vorsichtsmassregel zu Ende führen, weil sich der im Wasser so gut wie unlösliche Niederschlag rasch und gut absetzt, im nassen, wie im trockenen Zustande ganz unverändert bleibt, aus der Luft weder Feuchtigkeit noch Kohlendioxyd anzieht u. s. w.

Beim Kupfernitrat hingegen bleibt ein Theil des Niederschlages selbst nach mehrtägigem Stehen, die Flüssigkeit milchig trübend, in derselben suspendirt, während der abgeschiedene Schlamm sich nach einigen Tagen zu schwärzen beginnt, so dass das Waschen rasch durchgeführt werden muss und es ganz unmöglich ist, diese Operation ohne erheblichen Verlust zu vollenden.

Ähnlich verhalten sich alle drei Nickelverbindungen, welche überdies aus der Luft begierig Kohlendioxyd anziehen und theilweise im Wasser in nachweisbarer Menge löslich sind.

Was die Eigenschaften der basischen Salze, die hier in Betracht kommen, anbelangt, so kann angeführt werden, dass sie im Allgemeinen die für die betreffenden Metalle charakteristischen Färbungen zeigen, und zwar sind die Kupfersalze, wie viele wasserhaltige Cupridverbindungen in verschiedenen Nuancen grün, die Nickelverbindungen gelblichgrün, die Cobaltverbindungen theils blau, theils pfirsichblüthroth, die Zink- und die Cadmiumverbindungen hingegen ungefärbt.

Mehrere der in Rede stehenden Verbindungen lassen, mit dem Mikroskope angesehen, deutlich, andere nur undeutlich krystallinische Structur erkennen. Zu den ersteren gehören namentlich die Zink- und Cadmiumsalze. Die lufttrockenen Substanzen verlieren alle bei höherer Temperatur Wasser. Doch ist die Temperatur, bei welcher vollständige Entwässerung erfolgt, wenn auch für die verschiedenen Verbindungen verschieden, im Allgemeinen eine hohe. Die höchsten Temperaturen verlangen nach allen Wahrnehmungen die Sulfate, die niedrigsten, die Nitrate.

Die beim vollständigen Entwässern hinterbleibenden Rückstände sind bei den gefärbten Verbindungen schwarz und sie repräsentiren gegenüber den ursprünglichen Körpern die Anhydrosalze derselben. Für einige Salze, welche nach dem vollständigen Entwässern noch die ganze ursprüngliche Menge Säure besitzen,

scheint mir das unzweifelhaft festzustehen. Selbstverständlich sind die basischen Salze in verdünnter Schwefelsäure, in Salz- und Salpetersäure löslich und erfolgt diese Lösung bei einigen Verbindungen unter bemerkenswerthen Farbenänderungen.

Die basischen Salze derjenigen Metalle, deren Oxydhydrate in Kalilauge überhaupt unlöslich sind, werden durch concentrirte Lauge in Oxydhydrate übergeführt, welche zum Theil namentlich in Beziehung auf Beständigkeit sich wesentlich anders verhalten, als jene, die man durch Fällung der neutralen Salzlösungen darstellt.

Endlich sei bemerkt, dass die Verbindungen fast durchgehends wiederholt, einige sogar sehr oft dargestellt wurden, und dass die Formeln in der Regel aus den analytischen Daten von Präparaten verschiedener Darstellung abgeleitet wurden, und zwar auch dann, wenn sich in dem Folgenden nur einige quantitative Analysen finden.

A. Verbindungen des Kupfers.

1. Sulfat. Basische Kupfersulfate sind mehrere seit längerer Zeit bekannt und wurde zur Darstellung einiger derselben auch Ammoniaklösung benützt. So wurde von Vogel und Reischauer (Gmelin-Kraut, Hdbch. d. anorg. Ch. 3. Bd. 626) mittelst Ammoniak eine Verbindung dargestellt und beschrieben, welche dieselbe Zusammensetzung zeigt wie eine von Kühn (G. K. wie oben) mit Kalilösung dargestellte, deren Analyse zu der Formel $4CuO, SO_3, 4H_2O$ führte. Nach derselben Quelle hat Reindel durch Fällen einer siedend heissen Lösung von Kupfervitriol mit Ammoniak die Verbindung $6CuO, 2SO_3, 5H_2O$ erhalten, während ich nach einer durchaus ähnlichen Methode ein Präparat erhalten habe, welches in seiner Zusammensetzung nicht unwesentlich verschieden ist von jenem Product, obwohl es in manchen Eigenschaften mit ihm übereinstimmt.

In ersterer Richtung mögen die folgenden Angaben den Beleg bilden:

1. 0·6806 Grm. lufttrockene Substanz gaben 0·3781 Grm. Baryumsulfat.
2. 0·5097 Grm. lufttrockene Substanz lieferten 0·2908 Grm. Baryumsulfat und 0·6960 Grm. Kupfersulfat.

3. 0·5762 Grm. lufttrockene Substanz gaben 0·3190 Grm. Baryumsulfat.
4. 0·5104 Grm. des Salzes gaben 0·3453 Grm. Kupfersulfür.
5. 0·6927 Grm. des Salzes verloren beim Erhitzen bis zur Gewichtsconstanz 0·0822 Grm. Wasser.

Aus diesen Daten lassen sich die folgenden Procentgehalte berechnen:

	1.	2.	3.	4.	5.
Kupferoxyd	—	67·95	—	67·85	—
Schwefeltrioxyd .	19·07	19·59	19·00	—	—
Wasser	—	—	—	—	13·31

Diese Werthe stimmen befriedigend mit denjenigen, welche die Formel

$$7CuO, 2SO_3, 6H_2O$$

verlangt, keineswegs aber mit der Verbindung Reindel's, wie die nachfolgende Zusammenstellung zeigt:

	$6CuO, 2SO_3, 5H_2O$	$7CuO, 2SO_3, 6H_2O$	Gefundene Mittelwerthe
Kupferoxyd.....	65·62	67·43	67·90
Schwefeltrioxyd	22·00	19·44	19·22
Wasser	12·38	13·13	13·31.

Viel besser ist die Übereinstimmung in der Zusammensetzung mit jenem Product, welches Brunner und Kühn auf wesentlich verschiedenem Wege dargestellt haben und dem sie die Formel $7CuO, 2SO_3, 7H_2O$ beilegen. Doch ist die Verschiedenheit gross genug, um die neue Formel zu rechtfertigen:

	$7CuO, 2SO_3, 7H_2O$
Kupferoxyd.....	66·05
Schwefelsäureanhydrid	18·99
Wasser	14·96

Die Verbindung repräsentirt ein feinkörniges, bläulichgrünes Pulver von angenehmem Farbenton, welches unter dem Mikroskope selbst bei mehr als dreihundertfacher Vergrösserung nur undeutlich krystallinische Structur erkennen lässt. Sie ist gänzlich unlöslich in kaltem, wie in kochendem Wasser, so dass

sich in keinem Falle in der filtrirten Flüssigkeit Kupfer, und zwar weder durch Ammoniak, noch durch gelbes Blutlaugensalz nachweisen liess. Das über gebranntem Kalke getrocknete Salz verlor weder bei 100° im Vacuo, noch bei 127° unter gewöhnlichem Luftdruck an Gewicht. Bei 190° ging 1% Wasser weg, ohne dass sich die Farbe des Salzes merklich geändert hätte.

Unter fortdauerndem Gewichtsverluste beginnt sie bei 280—290° missfarbig zu werden, wird bei 320 unschön dunkelgrün und endlich beim Erwärmen über freiem Feuer im Plantintiegel, bis zur dunklen Rothgluth desselben, wird sie schwarz. In diesem Zustande enthält die Substanz fast genau die ursprüngliche Menge Schwefeltrioxyd, wie die folgenden analytischen Resultate beweisen:

0·6927 Grm. lufttrockener Substanz gaben nach dem Erhitzen bis zum Schwarzwerden 0·3798 Grm. Baryumsulfat, was, bezogen auf die lufttrockene Substanz, 18·82% Schwefeltrioxyd entspricht, während die früher aufgestellte Formel 19·44% verlangt.

Man wird demnach der vollständig entwässerten Substanz die Formel

$$7CuO, 2SO_3$$

beilegen müssen, welche 22·38% Schwefelsäureanhydrid verlangt, während sich aus der früher angegebenen Menge von Baryumsulfat, bezogen auf das Gewicht der wasserfreien Substanz per 0·5996 Grm., 21·74% Schwefeltrioxyd rechnen lassen. Überdies wird man aus dem Verhalten beim Trocknen noch weiters folgern dürfen, dass die Verbindung die ganze Menge Wasser als Constitutionswasser enthält.

Zweifellos endlich wird der Brochantit mancher Fundorte auf diese Verbindung zurückzuführen sein. (Siehe Handbuch d. Mineralchemie von Rammelsberg, 2. Aufl., 2. Theil, 265.)

---

2. Nitrat. Aus einer concentrirten, siedend heissen Lösung von neutralem Kupfernitrat kann durch stark verdünnte Ammoniaklösung das Kupfer so gut wie vollständig gefällt werden. Der Niederschlag bleibt, wie bereits erwähnt wurde, zum Theil lange

Zeit in der Flüssigkeit suspendirt und beginnt sich nach einiger Zeit beim Stehen unter Wasser zu schwärzen. Die Verbindung ist hellblau gefärbt, überaus feinkörnig und ohne erkennbar krystallinische Structur. Sie ist in kaltem Wasser so gut wie unlöslich, und kann in einer mit diesem Lösungsmittel erzeugten, filtrirten Lösung, Kupfer, weder durch Ammoniak, noch durch gelbes Blutlaugensalz nachgewiesen werden.

Kocht man das Salz mit Wasser, so wird es zuerst missfärbig, dann grau und endlich schwarz, und in der heissfiltrirten Lösung lässt sich nun mit den genannten Reagentien das Kupfer deutlich, aber keineswegs in solcher Menge nachweisen, dass daraus gefolgert werden könnte, dass durch das Kochen eine Spaltung des basischen Salzes in neutrales Kupfernitrat, Kupferoxyd und Wasser bewirkt wurde.

Das lufttrockene Salz verändert sich beim Aufbewahren nicht.

Nach den Resultaten der quantitativen Analyse kommt der Verbindung die Formel

$$4CuO, N_2O_5, 3H_2O,$$

d. h. also dieselbe Zusammensetzung, wie jenem basischen Kupfernitrate zu, welches man durch Erhitzen des neutralen Salzes, sowie durch Fällung einer Lösung des letzteren mit wenig Kali- oder Natronlauge etc. erhalten hat. (G. K., 3. Bd., S. 651.)

1. 0·5005 Grm. lufttrockenes Salz gaben beim Glühen 0·3325 Grm. Kupferoxyd.
2. Von 0·2968 Grm. Substanz wurden 31 CC. Stickoxyd von 21° Temperatur und 731·7 Mm. Barometerstand erhalten.

Die aus diesen Daten abgeleiteten Procentgehalte stimmen in befriedigender Weise mit den aus obiger Formel gerechneten, wie die folgende Zusammenstellung lehrt:

	$4CuO, N_2O_5, 3H_2O$	Gefunden
Kupferoxyd	66·19	66·43
Salpetersäureanhydrid	22·54	21·98

3. Chlorid (Oxychlorid). Eine Verbindung von derselben Zusammensetzung, wie die von mir neuerlich dargestellte, war bereits mehrfach Gegenstand chemischer Untersuchungen (G. K., 3. Bd., 644) und habe ich dieselbe allein in Hinblick auf die, für die Darstellung der in Rede stehenden basischen Verbindungen benützte einheitliche Methode neuerlich untersucht.

Die Verbindung lässt sich nur schwer und mit Verlust auswaschen, weil sie schlecht sedimentirt und die Waschflüssigkeit, selbst nach mehrtägigem, ruhigem Stehen, milchig trübe erscheint.

Sie ist im trockenen Zustande ein dem basischen Kupfersulfat ähnliches, doch weniger schön gefärbtes bläulich grünes Pulver, welches sich unter Wasser bei gewöhnlicher Temperatur ohne Veränderung aufbewahren lässt und sich auch beim Kochen nicht zersetzt. Weder durch Digeriren mit Wasser von gewöhnlicher Temperatur, noch mit kochendem Wasser, geht so viel des Salzes in Lösung, dass sich in der filtrirten Flüssigkeit durch Ferrocyankalium oder Ammoniak das Kupfer nachweisen liesse. Die Substanz gibt beim Trocknen im luftverdünnten Raume bei 100° nur Spuren von Feuchtigkeit ab und verliert unter sonst gleichen Umständen bei 140 bis 155° nur wenig an Gewicht. Wenig über 155° wird sie missfärbig, doch schwarz erst bei wesentlich höherer Temperatur.

0·5009 Grm. der bei 100° im Vacuo getrockneten Verbindung gaben 0·3330 Grm. Chlorsilber und 0·3670 Grm. Kupfersulfür. Aus diesen Zahlen lassen sich Procentgehalte berechnen, welche mit den aus der Formel

$$CuCl_2, 3CuO, 3^1/_2H_2O$$

abgeleiteten in befriedigender Weise stimmen, wie das Folgende lehrt:

	$3CuO, CuCl_2 . 3^1/_2H_2O$	Gefunden
Kupfer	58·20	58·47
Chlor	16·29	16·39

Diese Werthe stimmen in bemerkenswerther Weise mit den Zahlen überein, welche Reindel (G. K., 3. Bd., 644) für ein mittelst Kupfervitriol, Kochsalz und Ammoniak dargestelltes Präparat, und mehrere Forscher, wie Debray, Kraut u. A.

(G. K., 3. Bd., 644) für verschiedene Atakamitvorkommen gefunden haben, wie die nachfolgende Zusammenstellung zeigt:

	Präparat	Atakamit	analysirt
	von Reindel	von Debray	von Kraut
Kupfer	58·21	58·4	58·71
Chlor	16·13	16·3	16·76

B. Verbindungen des Nickels.

4. Sulfat. Nach dem mehrfach citirten Handbuche von Gmelin-Kraut (3. Bd., 547) erhielt Berzelius beim Fällen einer wässerigen Lösung von neutralem, schwefelsaurem Nickeloxydul mit einer unzureichenden Menge von fixem Alkali ein basisches Nickelsulfat als „grünes, sehr wenig in Wasser lösliches und alkalisch reagirendes Pulver". Andere Angaben über die Substanz sind in dem genannten Werke nicht enthalten und fehlen alle analytischen Belege. Gleichwohl scheint es mir kaum zweifelhaft, dass jenes Salz mit der von mir dargestellten Verbindung übereinstimmt, wofür insbesondere auch die Thatsache spricht, dass ich das Sulfat, ausser durch verdünnten Salmiakgeist, auch durch Lösungen von Natrium- und Ammoniumcarbonat abgeschieden habe.

Von den bei der Darsteltung gemachten Wahrnehmungen verdient insbesondere hervorgehoben zu werden, dass, wie bereits erwähnt wurde, es niemals gelingt, die Fällung des Nickels vollständig zu machen und dass sich vielmehr, neben dem basischen Sulfat als zweites Umsetzungsproduct die Doppelverbindung, Nickelammoniumsulfat bildet, auf welches die Ammoniaklösung keine weitere fällende Wirkung unter den gegebenen Verhältnissen übt. Wenigstens erscheint die vom Niederschlag filtrirte Lösung satt blaugrün, wie Lösungen von schwefelsaurem Nickeloxydulammoniak etc. Bei der Ausführung der Fällung operirt man zweckmässig so, dass man die Lösung des neutralen Sulfates bei gewöhnlicher Temperatur mit verdünntem Ammoniak so lange versetzt, bis die Lösung deutlich und bleibend getrübt erscheint, worauf man unter fleissigem Umrühren zum Sieden erhitzt u. s. w.

Auf diese Art kann man eine zweite und auch eine dritte Fraction des Niederschlages erzeugen.

Das basische Nickelsulfat repräsentirt ein gelblich-grünes Pulver von angenehmem Farbentone, welches unter dem Mikroskope, selbst bei starker Vergrösserung, die krystallinische Structur nur schlecht erkennen lässt. Die Substanz ist, wenn auch schwer, so doch nicht unlöslich im Wasser, so zwar, dass eine damit bei gewöhnlicher Temperatur erzeugte Lösung durch Schwefelammonium schwach, eine bei Kochhitze dargestellte hingegen stark gebräunt wird, ohne dass sich ein Niederschlag bildete. Die Verbindung reagirt alkalisch und zieht aus der Luft ziemlich energisch Kohlenoxyd an, wesshalb das Trocknen derselben mit besonderer Aufmerksamkeit erfolgen muss. Die über gebranntem Kalk getrocknete Substanz verliert beim Trocknen im Vacuum bei 100°, 7% und bei wesentlich höherer Temperatur 15—16% Wasser.

Die Analyse lieferte die folgenden Resultate:

1. 0·5057 Grm. lufttrockene Substanz gaben 0·2669 Grm. metallisches Nickel und 0·1614 Grm. Baryumsulfat.
2. 0·4127 Grm. Sulfat verloren 0·0302 Grm. Wasser bei 100°.

Hieraus lässt sich die Formel

$$7NiO, 7H_2O, SO_3 + 3H_2O$$

ableiten, und stimmen die aus der Formel gerechneten Werthe mit den bei der Analyse gefundenen in nachstehender Weise:

	$7NiO, 7H_2O, SO_3 + 3H_2O$	Gefunden
Nickeloxydul	66·79	67·05
Schwefeltrioxyd	10·22	10·25
Constitutionswasser	16·12	15·38
Krystallwasser	6·92	7·32

---

5. Nitrat. Ähnlich wie beim Sulfat, beschränken sich die vorliegenden Angaben über basische Nickelnitrate auf eine Mittheilung von Proust (G. K., 3. Bd., 555), welcher eine derartige Verbindung „durch Erhitzen des neutralen Salzes bis zu einem gewissen Punkt“ erhalten hat.

Das von mir durch Fällung dargestellte Präparat setzt sich ausserordentlich langsam ab. Es ist, im lufttrockenen Zustande bröcklich, sehr hell weissgrün von Farbe und in kaltem, wie in heissem Wasser so vollständig unlöslich, dass sich in keinem Falle in der filtrirten Flüssigkeit mittelst Schwefelammonium Nickel nachweisen liess.

Beim Erwärmen schwärzt sich die Verbindung viel leichter als das Sulfat, während sie sich in mancher anderen Richtung diesem ähnlich verhält.

1. 0·5609 Grm. Substanz gaben 0·3714 Grm. Nickeloxydul.
2. 0·3010 Grm. Sulfat lieferten 33·3 CC. Stickoxyd von 21·5° Temperatur und 740·6 Mm. Barometerstand.

Aus diesen Daten lässt sich die Formel

$$8NiO, 2N_2O_5, 5H_2O$$

berechnen, und stimmen die von ihr verlangten Werthe mit den bei der Analyse gefundenen gut überein.

	$8NiO, 2N_2O_5, 5H_2O$	Gefunden
Nickeloxydul	66·13	66·22
Salpetersäureanhydrid	23·91	23·54

---

6. Chlorid. Die überaus schwach grün gefärbte, fast weisse Verbindung übertrifft im unangenehmen Verhalten beim Auswaschen etc., kurz in allen für die Reindarstellung lästigen Eigenschaften alle anderen hier in Betracht kommenden Substanzen, so dass ich darauf verzichtet habe, ihre quantitative Zusammensetzung zu ermitteln und nur sagen kann, dass sie nach dem Waschen relativ geringe Mengen von Chlor enthält, in Wasser so unlöslich ist, wie das Nitrat, Kohlendioxyd anzieht und rothes Lackmuspapier blau färbt.

C. Verbindungen des Cobalts.

7. Sulfat. Berzelius erhielt beim Fällen einer Lösung von Cobaltvitriol mit ungenügenden Mengen von Alkali einen fleischrothen Niederschlag, über dessen Zusammensetzung keine

Angaben mir zu Gebote standen. Nach dem von mir eingehaltenen Verfahren ist das neutrale Sulfat sehr vollständig in ein basisches Salz überführbar, welches keinen rothen, sondern einen blauen, flockigen Niederschlag bildet, sich ziemlich rasch absetzt und gut waschen lässt.

Nach dem Trocknen über gebranntem Kalke ist ihre Farbe weniger satt und weniger schön, die ganze Masse bröcklich und im Wasser so weit löslich, dass die bei gewöhnlicher Temperatur erzeugte filtrirte Lösung schwach, die mit kochendem Wasser dargestellte durch Schwefelammonium ziemlich stark gebräunt wird.

Die Verbindung ist beständig bei gewöhnlicher Temperatur und es muss insbesondere im Hinblick auf das Verhalten des Nitrates hervorgehoben werden, dass sie allem Anscheine nach im lufttrockenen Zustande aus der Luft keinen Sauerstoff aufnimmt, was insbesondere daraus gefolgert werden kann, dass ihr Farbenton ungeändert bleibt.

Sie gibt bei 150° Wasser in geringer Menge ab, verliert dasselbe vollständig zwischen 288 und 292°, wobei die blaue Farbe durch blaugrau in braunschwarz übergeht.

In diesem Zustande und auch nach dem andauernden Erhitzen auf 297° enthält die Substanz noch die Gesammtmenge der ursprünglichen Schwefelsäure, so dass sie, gleich der correspondirenden Kupferverbindung, als ein basisches Anhydrosalz angesehen werden muss.

Nach den bei der Analyse erhaltenen Zahlen kommt der lufttrockenen Verbindung die Formel

$$5CoO, SO_3, 4H_2O,$$

der bei 292° getrockneten Substanz der Ausdruck

$$5CoO, SO_3$$

zu, wie die folgenden Daten lehren mögen:

1. 0·4395 Grm. lufttrockene Substanz gaben 0·1980 Grm. Baryumsulfat.
2. 0·4886 Grm. lufttrockenes Salz gaben nach dem andauernden Trocknen bei 288—297° 0·226 Grm. Baryumsulfat und hatten 0·0702 Grm. Wasser verloren.

		Gefunden	
		im lufttrockn.	im bei 297° getrockn.
	$5CoO, 4H_2O, SO_3$	Zustande	
Schwefeltrioxyd	15·26	15·46	15·87
Wasser.....	13·70	—	14·70

8. Nitrat. Winkelblech hat ein basisches Cobaltnitrat analysirt und beschrieben, welches er durch Fällung von ausgekochter neutraler Cobaltnitratlösung mit überschüssigem Ammoniak dargestellt hat. Nach ihm wird der blaue Niederschlag beim geringsten Luftzutritt unter Sauerstoffaufnahme grün und diese Farbe besitzt auch die trockene Substanz (G. K., 3. Bd., 458).

Die von mir mit ungenügenden Mengen Ammoniak dargestellte Substanz zeigt zwar ein ähnliches Verhalten, ist aber gegen Sauerstoff keineswegs in dem gleichen Grade empfindlich, so dass grössere Stücke nach dem Auswaschen, Pressen und Trocknen äusserlich zwar grün gefärbt erscheinen, im Innern aber stets noch ihre ursprüngliche, keineswegs schöne, blaue Farbe beibehalten haben. Überdies sind die beiderlei Substanzen, wie später gezeigt werden soll, auch in der Zusammensetzung sehr verschieden.

Löst man die grün gewordene Verbindung in Salzsäure auf, so ist der Geruch nach Chlor deutlich wahrnehmbar. Im Wasser, und zwar in kaltem wie in kochendem, scheint das Präparat etwas löslicher als das Sulfat.

Die Analyse führte zu der Formel

$$4CoO, N_2O_5, 6H_3O$$

während Winkelblech für seine Verbindung die Formel

$$6CoO, N_2O_5, 5H_2O$$

aufgestellt hat.

1. 0·5093 Grm. lufttrockene Substanz gaben 0·2334 Grm. Cobalt.
2. 0·3976 Grm. lufttrockene Substanz lieferten bei 25° Temperatur und 747·2 Mm. Barometerstand 39·5 CC. Stickoxyd

Die daraus berechneten Procentgehalte sind nachfolgend mit den aus den beiden Formeln gerechneten, zusammengestellt.

	$6CoO, N_2O_5, 5H_2O$ Winkelblech	$4CoO, N_2O_5, 6H_2O$	Gefunden
Cobaltoxydul	69·30	58·14	58·25
Salpetersäureanhydrid	16·50	20·93	20·95

---

9. Chlorid. Wenn man in eine siedende Lösung von neutralem Cobaltchlorid verdünnte Ammoniaklösung eintröpfelt, so erzeugt jeder Tropfen einen blauen Niederschlag, der sich indessen rasch vertheilt und eine schöne pfirsichblüthrothe Farbe annimmt. Es gelingt auf diese Weise, das Cobalt fast quantitativ abzuscheiden. Der Niederschlag ist flockig, setzt sich indessen in der Hauptmenge gut ab, während ein kleiner Theil in der Flüssigkeit beharrlich suspendirt bleibt. Nach dem Waschen, Filtriren, Pressen und Trocknen erscheint der Körper immer noch schön pfirsichblüthroth, ist bröcklich und leicht zerreiblich. Die Verbindung scheint ziemlich hygroskopisch, ist aber in Wasser von gewöhnlicher Temperatur und in solchem von Kochhitze so wenig löslich, dass die filtrirten Lösungen durch Schwefelammonium nur schwach gebräunt werden.

Die bei der Analyse erhaltenen Zahlen führen zu der Formel

$$CoCl_2, 3CoO, 3^1/_2H_2O.$$

Die Übereinstimmung zwischen den gefundenen und den aus der Formel berechneten Werthen ist zwar, namentlich beim Cobalt keine ganz befriedigende; doch dürfte der Fehler weniger in der Substanz als vielmehr in der angewendeten analytischen Methode zu suchen sein.

1. 0·3243 Grm. luftrockene Substanz gaben 0·1860 Grm. metallisches Cobalt.
2. 0·4212 Grm. Chlorid lieferten 0·2805 Grm. Chlorsilber.

	$CoCl_2, 3CoO, 3^1/_2H_2O$	Gefunden
Cobalt	56·36	57·35
Chlor	17·00	16·47

D. Zinkverbindungen.

10. Sulfat. Man kennt basische Zinksulfate, welche den Formeln $8ZnO, SO_3, 2H_2O$; $6ZnO, SO_3, 10H_2O$; $4ZnO, SO_3, 2H_2O$; $4ZnO, SO_3, 10H_2O$ entsprechen. (G. K., 3. Bd., 21 und 22.)

Das von mir dargestellte Salz ist von diesen Verbindungen ebenso verschieden in der Darstellung wie in der Zusammensetzung.

Es repräsentirt ein blendend weisses, unter dem Mikroskop deutlich krystallinisch erscheinendes Pulver, welches sich bei der Darstellung zum grössten Theile in Flocken ausscheidet, sich gut waschen lässt, ohne Schwierigkeit filtrirt werden kann und sich, einmal lufttrocken, in kaltem, wie in kochendem Wasser kaum löst. Wenigstens konnte in keiner dieser Lösungen mit kohlensaurem Natron oder mit Schwefelammonium Zink nachgewiesen werden. Die Substanz verliert bei 100° im luftverdünnten Raume einen Theil des Wassers und den Rest bei wesentlich höherer Temperatur, wobei sie in ein fettig anzufühlendes, glanzloses Pulver übergeht, welches allem Anscheine nach die Schwefelsäure noch in der ursprünglichen Menge enthält.

Die Ergebnisse der Analyse sind die folgenden:

1. 0·5810 Grm. über gebranntem Kalke getrocknetes Sulfat gaben 0·4555 Grm. Schwefelzink.
2. 0·4946 Grm. Substanz lieferten 0·2385 Grm. Baryumsulfat.
3. 0·6750 Grm. Salz verloren bei 100° im Vacuo 0·0548 Grm. Wasser.

Diese Daten führen zu der Formel

$$4ZnO, 3H_2O, SO_3 + 2H_2O$$

Der Grad der Übereinstimmung zwischen der gefundenen und der von der Formel verlangten Werthe ergibt sich aus dem Folgenden:

	$4ZnO, 3H_2O, SO_3 + 2H_2O$	Gefunden
Zinkoxyd	65·59	65·43
Schwefeltrioxyd	16·20	16·54
Constitutionswasser	10·92	9·94
Krystallwasser	7·29	8·09

11. Nitrat. Dieselben Bemerkungen, welche ich in Bezug auf die Verschiedenheit des von mir dargestellten Zinksulfates gegenüber den bisher bekannten derartigen Verbindungen gemacht habe, muss ich für das Nitrat wiederholen, d. h. auch das neue basisch-salpetersaure Zinkoxyd ist von jenen, welche man seit längerer Zeit kennt, durch Darstellung und Zusammensetzung verschieden.

Die Gewinnung des reinen Präparates bereitet keinerlei Schwierigkeiten und bietet nichts Auffälliges.

Das Salz ist rein weiss, erscheint unter dem Mikroskope deutlich krystallinisch, ist wasserhältig, in kaltem Wasser so gut wie unlöslich, in kochendem hingegen so weit löslich, dass die filtrirte Lösung durch Schwefelammonium und ebenso durch kohlensaures Natron schwach, aber deutlich getrübt wird und sich beim Kochen der mit dem letztgenannten Reagens versetzten Lösung deutlich wahrnehmbare Flöckchen bilden.

Die Analyse ergab das Folgende:

1. 0·512 Grm. lufttrockene Substanz lieferten beim Glühen 0·3379 Grm. Zinkoxyd.
2. Von 0·2987 Grm. Salz wurden bei 22·5° Temperatur und 743·8 Mm. Barometerstand 24·8 CC. Stickoxyd erhalten.

Die aus diesen Resultaten berechneten Procentgehalte stimmen, wie die folgende Zusammenstellung darthut, in sehr befriedigender Weise mit jenen überein, welche sich aus der Formel

$$5ZnO, N_2O_5, 5^1/_2H_2O$$

ergeben.

	$5ZnO, N_2O_5, 5^1/_2H_2O$	Gefunden
Zinkoxyd	66·18	66·00
Salpetersäureanhydrid	17·65	17·66

---

12. Chlorid. Das von mir dargestellte Zinkoxychlorid ist in der Zusammensetzung verschieden von den bis jetzt dargestellten Zinkoxychloriden überhaupt und insbesondere auch von jenem, welches Schindler (G. K., 3. Bd., 31) mittelst Ammoniak dargestellt hat.

Das Product ist ein rein weisses Pulver, welches in kaltem, wie in kochendem Wasser so gut wie unlöslich ist. In der heiss-gesättigten Lösung erzeugt Natriumcarbonat eine sehr undeutliche Trübung.

1. 0·3886 Grm. lufttrockenes Salz gaben beim Titriren nach der Volhard'schen Methode 0·04623 Grm. Chlor.
2. 0·266 Grm. Substanz lieferten 0·2308 Grm. Schwefelzink.

Diesen Werthen entspricht ein Zinkoxychlorid von der Formel

$$2ZnCl_2, 9ZnO, 12H_2O$$

	Aus der Formel gerechnet	Gefunden
Zink	58·77	58·13
Chlor	11·65	11·90

E. Cadmiumverbindungen.

13. Sulfat. Nach der von mir eingehaltenen Methode erhält man in sehr einfacher Weise die Verbindung von der Formel

$$2CdO, SO_3, H_2O,$$

welche bereits Strohmeyer durch Glühen des neutralen Sulfates und Kühn durch vollständiges Fällen von einem Drittel der Lösung des neutralen Salzes mit Kali und Kochen des Niederschlages mit den anderen zwei Dritteln Flüssigkeit erhalten hat.

Die Verbindung ist weiss, mit einem gelben Stich, der insbesondere deutlich hervortritt, wenn man die Substanz mit basischem Zinksulfat vergleicht. Sie ist sehr deutlich krystallinisch und in Wasser so wenig löslich, dass in der heiss gesättigten Lösung durch Natriumcarbonat nur einige Flöckchen abgeschieden werden.

Bei der Analyse wurde das Nachstehende sichergestellt.

1. 0·5184 Grm. lufttrockenes Salz lieferten 0·4240 Grm. Schwefelcadmium.
2. 0·5030 Grm. der Verbindung gaben 0·3287 Grm. Baryumsulfat.

Die aus den vorstehenden Daten berechneten Procentgehalte stimmen in befriedigender Weise mit den aus der Formel gerechneten Werthen, wie die folgende Zusammenstellung darthut.

	$2CdO, SO_3, H_2O$	Gefunden
Cadmiumoxyd	72·30	72·67
Schwefeltrioxyd	22·61	22·43

---

14. Nitrat. In den von mir benützten Werken findet sich keinerlei Angabe über ein basisches Cadmiumnitrat.

Das von mir dargestellte Salz scheidet sich in weissen Flocken ab, welche sich durch Decantation und Filtration gut reinigen lassen. Die Verbindung ist sehr schwer, doch reichlicher in Wasser löslich als das Sulfat und lässt sich das Cadmium schon in der kaltgesättigten Lösung mittelst kohlensauren Natron nachweisen.

Die Analyse führte zu der Formel

$$12CdO, N_2O_5, 11H_2O$$

und ist die Übereinstimmung zwischen den aus der Formel gerechneten und den bei der Analyse erhaltenen Werthen wie Nachstehendes darthut, eine befriedigende:

1. 0·5010 Grm. lufttrockenes Salz lieferten 0·4178 Grm. Cadmiumoxyd.
2. 0·4987 Grm. Substanz gaben bei 747·2 Mm. Barometerstand und 22·5° Temperatur 13·9 CC. Stickoxyd.

	$12CdO, N_2O_5, 11H_2O$	Gefunden
Cadmiumoxyd	83·39	83·38
Salpetersäureanhydrid	5·86	5·94

---

15. Chlorid. Angaben über Oxychloride des Cadmiums finden sich in den von mir benützten Quellen nicht.

Das mittelst verdünnter Ammoniaklösung dargestellte Präparat, welches sich in, allem Anscheine nach, krystallinischen Flocken abscheidet, zeigt durchaus dem Sulfat ähnliche Löslichkeitsverhältnisse und besitzt eine reinweisse Farbe.

Nach den Ergebnissen der Analyse kommt der Verbindung die Formel

$$CdO, CdCl_2, H_2O$$

zu, und ist die Übereinstimmung zwischen den Resultaten der Analyse und den aus der Formel abgeleiteten Werthen durchaus befriedigend.

1. 0·3000 Grm. Substanz lieferten 0·06338 Grm. Chlor.
2. 0·5021 Grm. Oxychlorid gaben 0·6349 Grm. Cadmiumsulfat.

	$CdO, CdCl_2, H_2O$	Gefunden
Chlor	21·58	21·13
Cadmium	68·08	68·07

Für mehrere der im Vorstehenden beschriebenen Salze liessen sich in einfacher Weise im Sinne der modernen Theorien Constitutionsformeln aufstellen. Ich unterlasse es indessen, dies zu thun, weil es für andere Verbindungen ohne willkürliche Annahmen heute nicht möglich ist.

Brünn, Laboratorium der allgemeinen Chemie an der k. k. technischen Hochschule.

Über die Einwirkung von Acetamid auf Phenylcyanamid.

Von Dr. **Franz Berger.**

(Aus dem Laboratorium des Prof. Dr. J. Habermann an der k. k. technischen Hochschule in Brünn.

(Vorgelegt in der Sitzung am 17. Juli 1884.)

Im Jahre 1879 veröffentlichte ich[1] die Ergebnisse einer Untersuchung über die Cyanadditionsproducte zwei- und dreifach orthotoluylirter Guanidine und zeigte, dass dieselben ebenfalls die Fähigkeit besitzen, sich in Gegenwart der Chlorhydrate aromatischer Aminbasen in rothbraun gefärbte Verbindungen umzulagern, die den dreifach toluylirten Guanidinen isomer sind. Es lag damals nahe, auch die einfach substituirten Guanidine der Einwirkung des Cyangases zu unterziehen, um zu sehen, ob diese im Stande wären, sich in ähnlicher Weise — wie oben berührt — umzusetzen, und was für Verbindungen durch die Umlagerung entständen. Damals hat E. Erlenmeyer sich das Studium der von ihm aufgefundenen Bildungeinfach substituirter Guanidine aus Cyanamid und den Chlorhydraten der Aminbasen auf zwei Jahre reservirt,[2] trotzdem bereits neun, ja sogar elf Jahre seit seiner Synthese des Guanidins aus Cyanamid und Salmiak[3] vergangen waren, während welcher Zeit von ihm nichts über dieses Capitel publicirt worden war.[4] Ich habe darauf hin sofort meine

---

[1] Ber. d. chem. Ges. XII, 1854.

[2] Ber. d. chem. Ges. XII, 1984.

[3] Ann. Chem. Pharm. 146, 258 und Ber. d. chem. Ges. III, 896.

[4] Ich erlaube mir hier auf einen Gebrauch hinzuweisen, welcher leider öfter geübt wird, und denjenigen empfindlich trifft, der gerade mit der Bearbeitung des gleichen Themas beschäftigt ist; es sind dies näm-

diesbezüglichen Arbeiten eingestellt und suchte auf einem Umwege zu den einfach substituirten Guanidinen zu gelangen. Ich glaubte nämlich durch Addition von Phenylcyanamid und Acetamid ein Phenylacetyl-guanidin erhalten zu können, welchem dann die Acetylgruppe auf irgend eine Weise zu entziehen wäre. Freilich lag auch die Möglichkeit vor, dass sich die beiden Ausgangsproducte unter Abspaltung von Wasser vereinigen könnten, um ein den Amidinen A. W. Hoffmann's[1] ähnlich gebildetes Präparat zu liefern: einen Körper, welchen man typisch — wenn ich mich dieser Bezeichnungsweise bedienen darf — als Carbophenylvinyltriamin aufzufassen hätte.

Im Folgenden werde ich nun zeigen, dass keine der beiden Eventualitäten eingetreten ist, dass sich vielmehr eine sehr complexe Reaction abspielt, deren Klarlegung mir bis heute noch nicht gelungen ist. Ich bin um so mehr genöthigt, meine bis jetzt gewonnenen Erfahrungen der Öffentlichkeit zu übergeben, da ich mich leider längere Zeit nicht mehr mit diesem Gegenstande befassen kann.

Bevor ich auf die Reaction näher eingehe, sei es mir gestattet, einige Worte über das Phenylcyanamid vorzubringen. Dasselbe wurde nach der von mir angegebenen Methode dargestellt[2] und nach circa 4—5tägigem Stehen über Schwefelsäure

---

lich die aus verschiedenen Gründen beliebten kurzen Mittheilungen, dass eine Verbindung dargestellt worden ist. Die Umstände, unter welchen sie sich bildet etc., werden einfach verschwiegen, und desshalb meine ich, dass demjenigen, welcher eine genau beschriebene Methode zur Darstellung des fraglichen Körpers angibt, viel eher die Priorität einzuräumen sei, möge er auch erheblich später seine Erfahrungen mittheilen, als demjenigen, welcher die Wissenschaft bloss um den Namen einer Verbindung bereichert, und deren Präparation ziemlich häufig einem andern Forscher mit allem Aufwand an Geld und Zeit zu ermitteln überlässt. So ist es auch mit obiger Reaction. Ich habe seiner Zeit (l. c.) unter genau beschriebenen Verhältnissen nicht Monotolylguanidin, sondern Ditolylharnstoff erhalten. Herr Erlenmeyer hat nun nach Ablauf der vorbehaltenen zwei Jahre (Ber. d. chem. Ges. XIV, 1869) die lakonische Mittheilung gemacht, dass er Monotolylguanidin nach seiner Reaction erhalten habe, ohne über das Wie bis heute etwas veröffentlicht zu haben.

[1] Sitzungsber. Berl. Akad. 1865, 649.

[2] Monatshefte f. Chem. V, 219.

im Vacuum zur Reaction verwendet. Mich auf die Versuche E. Drechsel's[1] beziehend, welcher Acetamid und Cyanamid in alkoholischer Lösung in geschlossenen Röhren aufeinander mit negativem Erfolge einwirken liess, stellte ich die Reaction in der Weise an, dass ich Phenylcyanamid und Acetamid in molecularem Verhältnisse (2 : 1 Gewichtstheile) in einem Kölbchen abwog, das mit einem Kühlrohre versehen war, und dann über freiem Feuer vorsichtigt anwärmte. Nachdem der Inhalt vollständig geschmolzen, findet eine lebhafte Reaction statt, wobei Gase, von ammoniakalischem Geruche entweichen. Sobald die Reaction nachgelassen hat, wird weiter erhitzt und ungefähr zwei Stunden im gelinden Sieden erhalten. In der Kühlröhre bildet sich ein weisses Sublimat, während fortwährend Dämpfe von ammoniakalischem Geruche sich verflüchtigen, neben welchem Geruche auch derjenige nach Nitrilen auftritt. Nach angeführter Zeit lässt man erkalten und findet durch die Wage einen Gewichtsverlust von 6 — 7% vom Gewichte der Ausgangsmaterialien. Der Inhalt des Kolbens hat eine gelbgrüne Farbe, sowie zähe Consistenz angenommen. Er wird nun mehrfach mit siedendem Wasser ausgezogen, wodurch 25 — 30%[2] in Lösung gehen. Sobald von Wasser nichts mehr aufgenommen wird, behandelt man den Rückstand mit kochendem absolutem Alkohol so lange, bis die Filtrate ungefärbt ablaufen. Auf diese Weise erhält man als Unlösliches 7 — 8%. Die alkoholische Lösung wird hierauf mit trockenem Chlorwasserstoff gesättigt, welcher ein Chlorhydrat ausfällt, das — als freie Base gerechnet — 12 — 14% beträgt. Das hiebei entstehende Filtrat wird endlich mit Natriumcarbonat abgesättigt und nach der Abscheidung des Kochsalzes mit einem bedeutenden Überschusse von Wasser versetzt, wodurch eine Fällung entsteht, deren Gewicht circa 15% ausmacht. Die noch fehlenden 25 — 30% konnten in keiner irgend fassbaren Form nachgewiesen werden.

Bevor ich nun dazu übergehe, die hier nur angedeuteten Substanzen näher zu beschreiben, will ich noch Einiges über die

---

[1] Journl f. prakt. Chem. N. F. 11, 325.

[2] Die angeführten Procentzahlen sind stets auf das Gewicht der ursprünglich angewendeten Ausgangsmaterialien berechnet.

Ausführung der Elementaranalysen mittheilen. Zu denselben wurde die Substanz stets bei 100° im Vacuum getrocknet, wo es später nicht ausdrücklich anders angegeben ist. Die Bestimmungen von Kohlen- und Wasserstoff wurden theils im Bajonnettrohre, theils im beiderseits offenen Rohre im Sauerstoffstrome ausgeführt; die bei letzterer Art erhaltenen Zahlen sind etwas kleiner, als die nach ersterer. Die Bestimmung des Stickstoffs geschah stets nach Dumas,, während sich die Methode von Carius für die Halogenbestimmungen hier ganz unbrauchbar erwies, insofern selbst nach 8—10stündigem Erhitzen auf 250° und darüber die organische Substanz nicht vollständig zerstört war. Dafür lieferten mir die Bestimmungen der Halogene mitKalk, sowie nach der von H. Schiff modificirten Methode Piria's[1]sehr gut übereinstimmende Resultate. Besonders glaube ich die letztere Methode wegen ihrer leichten Ausführbarkeit den Fachgenossen bestens empfehlen zu können, denn in Verbindung mit der eleganten titrimetrischen Bestimmung der Halogene nach J. Volhard[2] ist eine Analyse in kürzester Zeit ausgeführt. Freilich eignet sich die Methode zur Titrirung desChlors in Platindoppelsalzen nur dann, wenn man das Platin vorher vollkommen entfernt hat.

Nach diesen Bemerkungen gehe ich dazu über, die Untersuchung der auf oben beschriebenem Wege erhaltenen Körper darzulegen, indem ich zuerst das Sublimat, dann den wässerigen Auszug, den alkoholischen Auszug und endlich den unlöslichen Rückstand hinsichtlich ihrer weiteren Verarbeitung vornehme.

A. Sublimat.

Das in der Kühlröhre befindliche Sublimat — eine weisse, faserige Masse, den Eisblumen ähnlich — wird aus derselben herausgekratzt und zwischen Filtrirpapier mehrmals stark gepresst, wodurch von dem Papiere eine Flüssigkeit mit deutlichem Nitrilgeruche aufgenommen wird. Nach dieser Behandlung wurde die Substanz unter eine Glocke über Ätzkali gestellt, wobei sie sich verflüchtigte. Sie wurde dann direct der Analyse unterworfen.

---

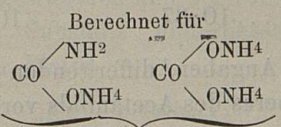
[1] Liebig's Ann. d. Chem. 195, 293.

[2] Ebendaselbst: 190, 1 ff.

I. 0·8308 Grm. Substanz gaben 3·3792 Grm. eines Platindoppelsalzes, welches nach dem Glühen 1·4748 Grm. Platin hinterliess.

	Berechnet für $2(NH^4Cl)PtCl^4$	Gefunden
$Pt^0/_0$	43·83	43·64

II. 0·5607 Grm. Substanz gaben 0·2740 Kohlendioxyd.



	Berechnet für		Gefunden	
			I.	II.
$NH^{3}0/_0$	43·59	35·42	31·20	—
$CO^{2}0/_0$	56·41	45·83	—	48·87

Aus diesen Daten ergibt sich unzweifelhaft, dass das Sublimat nicht carbaminsaures Ammon, sondern Ammoniumcarbonat ist, welches bereits beträchtliche Mengen von saurem kohlensauren Ammon enthält.[1]

Leider war es mir nicht möglich, diejenige Substanz, welche den Nitrilgeruch besitzt, isoliren zu können, da sie in zu geringer Menge auftritt; ich glaube sie als Aceto- oder Propionitril ansprechen zu müssen.

B. Wässeriger Auszug.

Der wässerige Auszug erstarrt nach dem Einengen und Erkalten zu einer blättrig krystallisirten Masse. Diese Krystalle wurden abfiltrirt, und aus heissem Wasser mehrfach umkrystallisirt; sie besitzen dann lebhaften Glanz, fühlen sich fettig an und zeigen einen Schmelzpunkt von 114—115° (unc.), nachdem sie schon bei 112° (unc.) erweichen. Da diese Eigenschaften auf Acetanilid hindeuten, so wurde die gesammte Menge zur Reinigung einer Destillation unterworfen, wobei alles bei 292—293° (unc.) überging, um sofort in der Vorlage zu einer strahligen Krystallmasse zu erstarren. Das erstarrte Destillat wurde endlich in möglichst

[1] Gmelin-Kraut, Handbuch der anorganischen Chemie, VI. Aufl., 1. Bd., 2. Abt., Seite 513.

wenig siedendem Benzol gelöst, woraus es beim Erkalten in prachtvoll glänzenden Nadeln ausfiel, die sehr leicht sublimiren und den unveränderten Schmelzpunkt von 114—115° (unc.) besitzen.

0·2348 Grm. Substanz bei 100° getrocknet, lieferten 22·9 Ccm. Stickstoff bei 23° C und 740·3 Mm. Barometerstand.

	Berechnet für $C_6H_5.NH.C_2H_3O$	Gefunden
N%	10·37	10·68

Wegen des mit den Angaben[1] differirenden Schmelzpunktes — es konnte ja ein Isomeres des Acetanilids vorliegen — wurde eine Bestimmung der Essigsäure ausgeführt. Zu diesem Zwecke wurde die Substanz, in Wasser gelöst und mit Schwefelsäure stark angesäuert, der Destillation unterworfen; das Destillat wurde hierauf nach Vollendung der Operation unter Zusatz von einem Tropfen Phenolphtaleïn mit Natronlauge titrirt.

1·0279 Grm. Substanz lieferten ein Destillat, welches 76·85 Ccm. Natronlauge zur Sättigung brauchte (1 Ccm. = 0·0038976 Grm. NaOH).

	Berechnet für $C_6H_5.NH.C_2H_3O$	Gefunden
C_2H_3O%	31·85	31·33

Das titrirte Destillat wurde hierauf in einer Platinschale auf dem Wasserbade zur Trockne eingedampft, der Rückstand bei 150° getrocknet und das Natrium als Natriumsulfat bestimmt. Aus den hierbei erhaltenen Zahlen geht hervor, dass bei der Destillation Essigsäure abgespalten wurde.

0·6620 Grm. Rückstand bei 150° getrocknet ergaben 0·5781 Grm. Natriumsulfat.

	Berechnet für $C_2H_3O_2Na$	Gefunden
Na%	28·05	28·29

Die nach dem Übertreiben der Essigsäure verbleibende stark schwefelsaure Lösung wurde endlich mit Kalilauge

[1] Beilstein, Handbuch der organischen Chemie 896; Smp. 112°.

übersättigt und mit Äther ausgeschüttelt. Das nach dem Verdunsten des Äthers zurück bleibende Öl — alle charakteristischen Eigenschaften des Anilins zeigend — wurde in verdünnter Salzsäure gelöst, die Lösung auf dem Wasserbade zur Trockne eingedampft, der Rückstand neuerdings mit Wasser aufgenommen, filtrirt und nach dem Ansäuern mit Salzsäure mit Platinchlorid im Überschusse versetzt. Es fällt ein gelber, aus feinen Nadeln bestehender Niederschlag, der nach dem Abfiltriren zuerst mit Ätheralkohol, dann mit Äther gewaschen und bei 100° getrocknet wird.

0·6009 Grm. Substanz hinterliessen nach dem Glühen 0·1967 Grm. Platin.

	Berechnet für $2(C^6H^5.NH^2.HCl)PtCl^4$	Gefunden
$Pt^0/_0$	32·64	32·73

Aus diesen Daten lässt sich mit Gewissheit der Schluss ziehen, dass der in Wasser lösliche Theil des Reactionsproductes nichts Anderes als Acetanilid ist. Übrigens scheint mir noch ein zweiter Körper darin enthalten zu sein, denn beim Umkrystallisiren des Acetanilids aus Wasser oder beim Eindampfen der wässerigen Mutterlaugen schieden sich gelbbraun gefärbte Öltropfen ab, welche beim Erkalten zu krystallinischen Massen erstarrten. Die so erhaltene Substanz — leicht löslich in kaltem Alkohol — lässt sich im Gegensatze zum Acetanilid nicht aus Benzol umkrystallisiren, konnte aber wegen der geringen Mengen, welche erhalten wurden, nicht der Analyse unterworfen werden.

C. Alkoholischer Auszug.

Der nach dem Behandeln mit heissem Wasser verbliebene Rückstand wird so lange mit kochendem absolutem Alkohol erschöpft, bis die ablaufenden Filtrate ungefärbt erscheinen. Auf dem Filter bleibt ein grüngelber bis graugrüner, körniger Rückstand, während die Lösung hell gelbgrün gefärbt ist. Diese wird nun durch Abdestilliren des Alkohols stark eingeengt; nach dem Erkalten wird ein Strom trockenen Chlorwasserstoffs eingeleitet. Die Flüssigkeit erwärmt sich anfangs schwach und allmählig bei fortschreitender Steigerung des Salzsäuregehaltes wird sie trübe und scheidet weisse Flocken aus. Sobald die Lösung

ölig und roth geworden ist, unterbricht man das Einleiten und lässt circa zwölf Stunden stehen. Nach dieser Zeit wird mit Hilfe einer Pumpe filtrirt und mit kaltem absolutem Alkohol gewaschen, wodurch auf dem Filter eine weisse, feinkörnige Masse zurückbleibt, welche das salzsaure Salz einer neuen Base darstellt. Dasselbe wird aus heissem absolutem Alkohol, der mit Salzsäure angesäuert ist, mehrfach umkrystallisirt, aus welchem Lösungsmittel das Chlorhydrat beim Erkalten in weissen, seideglänzenden Nadeln ausfällt. Diese zerfallen langsam beim Liegen über Schwefelsäure im Vacuum, schneller beim Trocknen bei 100° im Vacuum unter Trübwerden in ein Haufwerk feiner, verfilzter Nädelchen, welche den constanten Schmelzpunkt von 254—256° (unc.) zeigen. Eine grosse Anzahl von Elementaranalysen zwingt mich, die seiner Zeit für dieses Salz aufgestellte Formel[1] zu verwerfen, da die nach den verschiedenen Methoden durchgeführten Chlorbestimmungen stets um nahezu 1% weniger ergeben haben, als die damalige Formel verlangte.

I. 0·2546 Grm. Substanz mit Bleichromat verbrannt, gaben 0·5906 Grm. Kohlendioxyd und 0·1256 Grm Wasser.

II. 0·2261 Grm. ebenso behandelt, gaben 0·5249 Grm. Kohlendioxyd und 0·1163 Grm. Wasser.

III. 0·2305 Grm. ebenso behandelt, gaben 0·5385 Grm. Kohlendioxyd und 0·1147 Grm. Wasser.

IV. 0·2903 Grm. im beiderseits offenen Rohre im Sauerstoffstrome verbrannt, gaben 0·6682 Grm. Kohlendioxyd und 0·1375 Grm. Wasser.

V. 0·2983 Grm. ebenso behandelt, gaben 0·6895 Grm. Kohlendioxyd und 0·1428 Grm. Wasser.

VI. 0·2016 Grm. gaben 36·2 Ccm. Stickstoff bei 13° C. und 749·9 Mm. Barometerstand.

VII. 0·2064 Grm. gaben 37·4 Ccm. Stickstoff bei 16° C. und 750·6 Mm. Barometerstand.

VIII. 0·2175 Grm. gaben. 40·2 Ccm. Stickstoff bei 13° C. und 742·2 Mm. Barometerstand.

---

[1] Ber. d. chem. Ges. XIV, 1257.

IX. 0·2303 Grm. gaben 42·2 Ccm. Stickstoff bei 12·5° C. und 740·7 Mm. Barometerstand.

X. 0·2222 Grm. gaben 42·4 Ccm. Stickstoff bei 21·5° C. und 755 Mm. Barometerstand.

XI. 0·2405 Grm. gaben mit Kalk geglüht 0·0931 Grm. Chlorsilber.

XII. 0·2485 Grm. gaben ebenso behandelt 0·0931 Grm. Chlorsilber.

XIII. 0·3728 Grm. gaben nach der Methode Piria-Schiff bestimmt 0·1421 Grm. Chlorsilber.

XIV. 0·3328 Grm. gaben ebenso behandelt 0·1325 Grm. Chlorsilber.

XV. 0·3342 Grm. gaben ebenso behandelt 0·1282 Grm. Chlorsilber.

Zu diesen Analysen ist noch zu bemerken, dass für I, II, III, VI, VII, XI und XII die Substanz bei 100°, für die übrigen bei 100° im Vacuum getrocknet worden ist. Aus den bei den Analysen gefundenen Werthen berechnet sich nun die procentische Zusammensetzung wie folgt:

	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.
C %	63·27	63·32	63·72	62·78	63·04	—	—
H %	5·48	5·72	5·53	5·26	5·32	—	—
N %	—	—	—	—	—	20·90	20·82
Cl %	—	—	—	—	—	—	—

	VIII.	IX.	X.	XI.	XII.	XIII.	XIV.	XV.
C %	—	—	—	—	—	—	—	—
H %	—	—	—	—	—	—	—	—
N %	21·29	21·11	21·54	—	—	—	—	—
Cl %	—	—	—	9·58	9·27	9·43	9·85	9·49

	Gefunden im Mittel	Berechnet für $C^{39}H^{39}N^{11}Cl^2$	$C^{39}H^{41}N^{11}Cl^2$	$C^{39}H^{37}N^{11}Cl^2$
C %	63·27	63·93	63·76	64·11
H %	5·46	5·33	5·59	5·07
N %	21·13	21·04	20·98	21·10
Cl %	9·52	9·70	9·67	9·72

Aus dieser Zusammenstellung scheint mir hervorzugehen, dass dem Chlorhydrate wohl nur die Formeln $C^{39}H^{39}N^{11}Cl^2$ oder $C^{39}H^{37}N^{11}Cl^2$ zukommen dürften. Bei einem so hohen Molecular-gewichte ist es natürlich nicht möglich, durch die Analyse den Mehr- oder Mindergehalt von 2 Atomen Wasserstoff feststellen zu können. Überhaupt theile ich diese Formeln nur als Ausdruck der gefundenen Zahlen mit, wenngleich der hohe Schmelzpunkt der untersuchten Verbindung, sowie ein später zu beschreibendes Bromproduct den oben berechneten Formeln als Stütze dienen dürften.

Wie schon oben erwähnt, zerfallen die glänzenden Krystalle des Chlorhydrats aus absolutem, völlig wasserfreiem Alkohol bei längerem Liegen über Kalk, Schwefelsäure oder beim Trocknen bei 100° in eine Masse feiner, verfilzter Nadeln unter vollständiger Trübung. Dabei ist nun ein bedeutender Gewichtsverlust zu constatiren, der von Krystallalkohol herrühren dürfte. Es wurden bei einem Versuche nachstehende Werthe gefunden, wobei nur zu bemerken ist, dass die Probe für die zweite Bestimmung sich einen Tag länger über Schwefelsäure befand.

I. 0·3503 Grm. Substanz verloren beim Trocknen bei 100° im Vacuum 0·0650 Grm.

II. 0·4146 Grm. ebenso behandelt verloren 0·0696 Grm.

Daraus berechnet sich für:

	$C^{39}H^{37}N^{11}Cl^2 + 3^1/_2C^2H^6O$	Gefunden I.
C^2H^6O %	18·07	18·57

	$C^{39}H^{37}N^{11}Cl^2 + 3C^2H^6O$	Gefunden II.
C^2H^6O %	15·90	16·79

Wird das oben beschriebene Chlorhydrat vom Schmelzpunkte 254—256° (unc.) in kochendem, möglichst starkem Alkohol gelöst, die Lösung heiss mit so viel Kalilauge versetzt, dass gerade alkalische Reaction auftritt, und dann nach kurzem Aufkochen filtrirt, so scheiden sich beim Erkalten kleine Krystallnadeln aus, welbst selbst nach mehrfachem Umkrystallisiren ihren Schmelzpunkt von 222° (unc.) nicht verändern. Die Base ist in Eisessig und Äther leicht löslich in der Kälte, ziemlich lös-

lich in kochendem Äthyl- und Amylalkohol und Benzol. Für die Reinigung hat es sich am besten erwiesen, die Base in heissem Eisessig zu lösen und nach dem Filtriren so lange mit kochendem Wasser zu versetzen, bis eine bleibende Trübung eintritt. Beim Erkalten krystallisiren lebhaft glänzende Nadeln aus, die vielleicht ein essigsaures Salz darstellen, denn nach dem Abfiltriren und Stehen über Kalk werden sie allmälig undurchsichtig und zerfallen endlich beim Trocknen bei 100° im Vacuum in ein feinkörniges Krystallpulver unter steter Abgabe von Essigsäure. Die Analysen der aus Alkohol umkrystallisirten und bei 100° getrockneten Substanz lieferten folgende Daten:

I. 0·2304 Grm. Substanz gaben 0·6056 Grm. Kohlendioxyd und 0·1163 Grm. Wasser.

II. 0·2101 Grm. gaben 0·5474 Grm. Kohlendioxyd und 0·1074 Grm. Wasser.

III. 0·2088 Grm. gaben 43·4 Ccm. Stickstoff bei 15° C. und 748·2 Mm. Barometerstand.

IV. 0·1545 Grm. gaben 23 Ccm. Stickstoff bei 20° C. und 745 Mm. Barometerstand.

	Berechnet für		Gefunden				
	$C^{39}H^{37}N^{11}$	$C^{39}H^{35}N^{11}$	I.	II.	III.	IV.	Mittel
C%	71·02	71·23	71·69	71·06	—	—	71·38
H%	5·61	5·33	5·61	5·68	—	—	5·65
N%	23·37	23·44	—	—	23·92	23·18	23·55

Lässt man die aus Essigsäure umkrystallisirte Substanz einige Zeit über Kalk stehen und trocknet sie dann bei 100° im Vacuum, so kann ein Verlust bis zu 25% constatirt werden, wiewohl auch hier schon beim Liegen über Kalk eine allmählige Gewichtsabnahme zu bemerken ist.

Die soeben mitgetheilten Analysen erweckten in mir einige Zeit die Auffassung, dass der vorliegende Körper nichts Anderes als Triphenylmelamin wäre. In Anbetracht dessen jedoch, dass von A. W. Hoffmann[1] der Schmelzpunkt derselben zu 162—163° angegeben wird, ferner dass sich mit Platinchlorid ein krystalli-

[1] Ber. d. chem. Ges., III, 267.

sirtes Platindoppelsalz bildet und endlich eine alkoholische Lösung des Triphenylmelamins durch kurzes Kochen mit Salzsäure in eine solche von Triphenylcyanurat übergeht, konnte ich mit vollster Sicherheit annehmen, dass die von mir beschriebene Base ganz verschieden ist von dem Polymeren des Phenylcyanamyds.

Versuche, welche angestellt wurden, mit Quecksilberchlorid, Silbernitrat in neutraler oder ammoniakalischer Lösung und Platinchlorid in salzsaurer Lösung Doppelsalze zu erhalten, schlugen gänzlich fehl. Versetzt man hingegen eine essigsaure Lösung der Base mit Kaliumbichromat oder mit Chromsäure, so entsteht ein licht orangegelber Niederschlag — aus feinen Nadeln bestehend — der sich beim Umkrystallisiren aus Essigsäure unter allmäliger Reduction der Chromsäure zersetzt, so dass von Analysen des Chromats, welche entschieden hätten Aufschluss über die Moleculargrösse der Base geben können, abgesehen werden musste.

Nicht besser ergeht es mit dem Picrate. Wird eine ätherische Lösung der Base mit einer solchen von Picrinsäure vermischt, so entsteht sofort ein eigelber Niederschlag, der in langen, dünnen Nadeln krystallisirt. An der Pumpe abgesaugt und mit Äther gewaschen, krystallisirt er aus siedendem Benzol in feinen Nadeln von eigelber Farbe, einen Schmelzpunkt von 238—240° (unc.) zeigend, nachdem schon oberhalb 225° Erweichung eintritt. Leider ergeben die Analysen Zahlen, die auf gar keine Formel stimmen, welche mit derjenigen der freien Base in irgend einem Zusammenhange stünde.

Löst man die freie Base vom Schmelzpunkte 222° (unc.) in kaltem Eisessig und setzt unter Umschütteln tropfenweise Brom hinzu, so wird dasselbe lebhaft aufgenommen. Bei bleibender Färbung der Lösung trübt sich dieselbe allmälig und erstarrt nach 12-stündigem Stehen zu einem Breie. Derselbe wird an der Pumpe abfiltrirt und so lange mit Eisessig gewaschen, bis das auf dem Trichter befindliche Product weiss geworden ist. Dasselbe wird nun in heissem Eisessig, in welchem es sehr schwer löslich ist, gelöst und fällt beim Erkalten in kleinen Körnern aus, die sich unter dem Mikroskope als ein Haufwerk von moosartig verzweigten Nädelchen darstellen. Der Schmelzpunkt der so

gereinigten Substanz, konnte nicht bestimmt werden, weil dieselbe bei 250° (unc.) noch keine Veränderung zeigte. Die mit dem bei 100° im Vacuum getrockneten Körper ausgeführten Analysen ergaben Werthe, welche nach meiner Ansicht die oben festgestellte Formel der freien Base stützen, indem sie auf ein sechsfach bromirtes Product hinweisen.

I. 0·3961 Grm. Substanz gaben 0·1074 Grm. Wasser; Kohlenstoffbestimmung verunglückte.

II. 0·3008 Grm. ergaben 37·2 Ccm. Stickstoff bei 21·5° C. und 755·5 Mm. Barometerstand.

III. 0·2522 Grm. lieferten bei der Bestimmung mit Kalk 0·2477 Grm. Bromsilber.

IV. 0·2553 Grm. verbrauchten — nach der Methode Piria-Schiff verbrannt und nach Volhard titrirt — 13·444 Ccm. Silbernitrat (1 Ccm. = 0·0079669 Grm. Brom).

Daraus ergeben sich durch Rechnung folgende Werthe, welche mit den für $C^{39}H^{31}N^{11}Br^6$ oder $C^{39}H^{29}N^{11}Br^6$ verlangten ziemlich gut übereinstimmen:

	Berechnet für		Gefunden			
	$C^{39}H^{31}N^{11}Br^6$	$C^{39}H^{29}N^{11}Br^6$	I.	II.	III.	IV.
C %	41·31	41·38	—	—	—	—
H %	2·73	2·56	3·01	—	—	—
N %	13·59	13·62	—	13·94	—	—
Br %	42·37	42·44	—	—	41·79	41·95

Das Bromproduct ist äusserst schwierig löslich in siedendem absolutem Alkohol, Benzol und Essigäther. Beim Erhitzen mit alkoholischem Kali löst es sich langsam auf, aus welcher Lösung nach einigem Kochen durch Wasser ein Körper in röthlich weissen Flocken ausgefällt wird. Mangel an Material liess mich von weiteren Versuchen abstehen.

Erhitzt man 1 Theil der Base vom Schmelzpunkte 222° (unc.) mit 8—10 Theilen Essigsäure-Anhydrid unter Zusatz von etwa 1 Theil geschmolzenem Natrium-Acetat ungefähr zwei Stunden in einem Kölbchen, welches mit einem Kühlrohre versehen ist, über freiem Feuer, so erstarrt das Gemisch nach dem Erkalten zu einer gelatinösen Masse, in welcher weisse Körner eingebettet

sind. Beim Versetzen mit einem bedeutenden Überschusse von Wasser fällt ein schweres Öl aus, das beim gelinden Erwärmen zu weissen Flocken erstarrt. Werden dieselben aus heissem absolutem Alkohol, in welchem sie sehr leicht löslich sind, umkrystallisirt, so erhält man beim Erkalten prachtvoll irisirende Blättchen von der Form unregelmässiger Vierecke. Der unscharfe Schmelzpunkt derselben liess die Vermuthung aufkommen, dass die Substanz nicht einheitlich sei, und es gelang in der That, das vorliegende Acetylproduct durch langsames Verdunsten einer absolut alkoholischen Lösung in zwei Verbindungen zu trennen. Ich neige jedoch der Ansicht zu, dass durch den Alkohol vielleicht eine Abspaltung von Acetylgruppen platzgreift, denn die eine der getrennten Verbindungen zeigte einen Schmelzpunkt, welcher sich demjenigen der angewendeten Base näherte.

Ebenso wenig gelang es, ein Nitrosoproduct darzustellen, denn als zu diesem Ende in eine Eisesiglösung der freien Base bei gewöhnlicher Temperatur unter Umschütteln fein gepulvertes Kaliumnitrid eingetragen wurde, konnte bei weiterer Verarbeitung nur die freie Base zurückgewonnen werden.

Ein ganz eigenthümliches Verhalten zeigt die Base gegen Salpetersäure. Ich habe bereits oben erwähnt, dass es nicht gelingt, nach der Methode von Carius im Chlorhydrate das Chlor gewichtsanalytisch zu bestimmen, dass vielmehr stets ein äusserst beständiger gelber Körper gebildet wird. Ich habe versucht, ihn in grösserer Menge darzustellen, indem ich die freie Base in concentrirter Schwefelsäure löste und nun unter beständiger Abkühlung ungefähr das gleiche Volumen concentrirter Salpetersäure zusetzte. Nach öfterem Umschütteln, wobei die Temperatur nicht über 40° stieg, wurde die Lösung circa zwölf Stunden einer Temperatur von beiläufig —5° ausgesetzt, nach welcher Zeit sich gelbe Flocken ausgeschieden hatten. Es wurde nun die gesammte Masse in eine bedeutende Menge kalten Wassers gegossen, durch welche Procedur sich die Fällung bedeutend vermehrte. Nach dem Abfiltriren wurde so lange mit kaltem Wasser gewaschen, bis jede saure Reaction verschwunden war. Lösungsversuche zeigten, dass das gebildete Product in allen Agentien selbst bei Kochhitze schwer löslich ist; zum Umkrystallisiren eignete sich noch am besten kochender Eisessig, der beim

Erkalten grünlichgelbe schleimige Flocken ausfallen liess, welche unter dem Mikroskope undeutliche Krysallisation zeigten. Charakteristisch für diesen Körper ist sein Verhalten gegen Alkalien: er wird durch dieselben sofort dunkelroth gefärbt, welche Eigenschaft mich zuerst glauben machte, das von R. Gnehm dargestellte Hexanitrodiphenylamin[1] unter den Händen zu haben, das bekanntlich mit Ammoniak den rothbraunen Farbstoff Aurantia liefert. Allein der Versuch der Schmelzpunktsbestimmung belehrte mich bald über die Verschiedenheit beider Verbindungen; während das zuletzt erwähnte Product bereits bei 238° unter Zersetzung schmelzen soll, ist die von mir dargestellte Substanz bei 250° (unc.) noch ganz unverändert. Übrigens entsteht sie auch noch beim Lösen und Kochen der freien Base mit Salpetersäure und nachheriges Ausfällen durch Wasser, sowie beim Erwärmen einer Lösung der Base in Eisessig mit rother, rauchender Salpetersäure.

Etwas mehr Aufschluss über die Constitution der Base vom Schmelzpunkte 222° (unc.) dürfte man durch Oxydation derselben in essigsaurer Lösung mit Kaliumpermanganat erhalten, denn dasselbe wird bei Siedhitze begierig zu Manganhyperoxyd reducirt. Nur muss bei diesem Processe stets genügend Wasser vorhanden sein, da eine Eisessiglösung selbst nach stundemlangem Kochen bloss eine rothbraune Färbung ohne jede Abscheidung von Braunstein zeigt.

Auffallend ist endlich das Verhalten dieser hochmolecularen Base vom Schmelzpunkte 222° (unc.), respective deren Chlorhydrate gegen Salzsäure bei höherer Temperatur und unter Druck. Mit dem zehnfachen Gewichte 20%iger Salzsäure während zehn Stunden auf 150° erhitzt, ergibt sich nur eine partielle Zersetzung. Die Rohre öffnen sich ohne Druck und nach dem Übersättigen des sauren Inhaltes derselben mit Ätzkali kann mit Leichtigkeit durch Chlorkalk Anilin nachgewiesan werden, während man circa 75% der angewendeten Substanz unverändert aurückerhält. Besser, jedoch ebenfalls nicht vollständig, ist die Zersetzung bei Anwendung der 5fachen Menge rauchender Salzsäure und einer Temperaatur von 140—150°. Die Röhren öffnen sich

[1] Ber. d. chem. Ges. VII, 1399.

unter schwachem Druck. Nach dem Übersättigen mit Alkali wird das Anilin durch Wasserdampf abgeblasen, das Destillat mit Äther ausgeschüttelt und letzterem mit schwach salzsaurem Wasser das Anilin entzogen. Die salzsaure Lösung wird nun stark eingeengt und mit Platinchlorid versetzt, wodurch ein hellgelber Niederschlag von feinen, zu lebhaft glänzenden Blättchen vereinigten Nadeln ausfällt, der nach dem Abfiltriren und Waschen bei 100° getrocknet und der Analyse unterworfen wird.

I. 0·4873 Grm. Platindoppelsalz hinterliessen nach dem Glühen 0·1589 Grm. Platin.

II. 0·7090 Grm. Platindoppelsalz hinterliessen 0·2302 Grm. Platin.

	Berechnet für $2(C_6H_5.NH_2.HCl)PtCl_4$	Gefunden I.	Gefunden II.
Pt %	32·64	32·61	32·47

Der nach dem Abblasen des Anilins verbliebene Rückstand stellte sich als unzersetzte Substanz heraus.

Erst als das Chlorhydrat mit der fünffachen Menge rauchender Salzsäure zehn Stunden auf 200—250° erhitzt wurde, trat vollständige Zersetzung ein. Unter starkem Drucke öffneten sich die Rohre, deren Inhalt ein gallertiges Aussehen angenommen hatte. Beim Übersättigen mit Alkali konntedeutlich neben dem Geruche nach Anilin auch noch der nach Ammoniak wahrgenommen werden. Es wurde daher mit Wasserdampf destillirt, wobei das Übergehende in einer mit verdünnter Salzsäure versehenen Woulff'schen Flasche aufgefangen wurde. Das Destillat wurde zur Trockne eingedampft und die nun erhaltene Salzmasse mehrfach mit absolutem Alkohol ausgekocht. Der auf diese Weise erhaltene Rückstand wurde nach dem Lösen in Wasser und Übersättigen mit Alkali der Destillation unterzogen. Das jetzt entstehende Destillat wurde in salzsäurehaltigem Wasser aufgefangen, die Flüssigkeit zur Trockne verdampft und nach dem neuerlichen Aufnehmen mit Wasser etc. mit Platinchlorid versetzt. Das abfiltrirte und der Analyse unterworfene Platindoppelsalz gab Werthe, welche auf Platinsalmiak stimmen.

0·4435 Grm. Platindoppelsalz ergaben nach dem Glühen 0·1951 Grm. Platin.

	Berechnet für $2(NH^4Cl)PtCl^4$	Gefunden
Pt%	43·83	43·99

Die Menge des auf diese Art gefundenen Ammoniaks betrug ungefähr 1·5% vom Gewichte des angewendeten Chlorhydrats. Die alkoholische Lösung, welche nach der Abscheidung des Salmiaks erhalten worden war, wurde eingedampft und der Rückstand — in Wasser gelöst — nach dem Übersättigen mit Alkali der Destillation unterworfen. Es ging jetzt eine milchige Flüssigkeit über, welche alle Eigenschaften des Anilins zeigte (Verhalten gegen Chlorkalk und gegen Chlorkalk und Schwefelammonium). Dieselbe wurde mit Salzsäure versetzt, zur Trockne eingedampft und nach dem Trocknen bei 100° gewogen. So wurde eine Menge Anilin in Form seines salzsauren Salzes bestimmt, welche ungefähr 35% vom Gewichte des ursprünglichen Chlorhydrates vom Schmelzpunkte 254—256° (unc.) ausmachte

Die nach dem Abblasen des Ammoniaks und Anilins aus dem ursprünglichen Zersetzungsproducte erhaltene alkalische Flüssigkeit wurde mit Salzsäure angesäuert und zur Trockniss eingedampft. Der jetzt entstandene Rückstand — eine bedeutende Menge Chlorkalium enthaltend — wurde hierauf mehrfach mit siedendem absolutem Alkohol contrahirt und die alkoholischen Filtrate zur Trockne eingedampft. So konnten kleine Mengen einer braunrothen, anscheinend krystallinischen Masse erhalten werden, die aber zu gering waren, um damit auch nur Reinigungsversuche anzustellen.

Ich wende mich nun zur Beschreibung desjenigen Körpers, welcher ebenfalls in dem alkoholischen Auszuge des Reactionsproductes von Acetamid auf Phenylcyanamid enthalten ist. Das nach der Abscheidung des Chlorhydrates der Base vom Schmelzpunkte 222° (unc.) resultirende, stark salzsaure Filtrat wird nun mit festem Natriumcarbonat abgesättigt. Das entstandene Kochsalz wird abfiltrirt und gut mit absolutem Alkohol gewaschen, während die Filtrate durch Abdestilliren des Alkohols stark eingeengt und endlich mit einem bedeutenden Überschusse von Wasser versetzt werden. Dadurch wird eine Substanz in weissen

käsigen Flocken gefällt, die man nach dem Abfiltriren und Trocknen mit Eisessig behandelt. Bei gewöhnlicher Temperatur macht sich bereits eine Einwirkung erkenntlich — wahrscheinlich Salzbildung — denn während sich ein Theil unter merkbarer Wärmeentwicklung löst, bleibt der grössere Theil als zusammengebackene Masse zurück. Man erhitzt zum Kochen und versetzt die Essiglösung nach dem Filtriren so lange mit siedendem Wasser, bis eine deutliche Opalescenz eintritt. Beim Erkalten schiessen lebhaft glänzende Nadeln an, die bereits im Vacuum über Kalk zu einem körnigen Pulver zerfallen und den Schmelzpunkt 212—213° (unc.) besitzen, der sich selbst nach mehrfachem Umkrystallisiren nicht ändert.

Wird nun dieser Körper in möglichst wenig siedendem und salzsäurehaltigem Alkohol gelöst, so fallen beim Erkalten prachtvoll glänzende Nadeln aus, welche sich unter dem Mikroskope als langgestreckte Prismen erweisen und einen Schmelzpunkt von 252° (unc.) zeigen. Damit angestellte Analysen ergeben im Verhältnisse zum früher beschriebenen Chlorhydrate eine sehr einfache Formel: nämlich $C^{15}H^{17}N^6Cl$, welche Verbindung auf folgende Weise entstanden gedacht werden könnte:

$$2C^7H^6N^2 + 2C^2H^5NO = C^3H^6O^2 + C^{15}H^{16}N^6.$$

Die hierbei entstehende Propionsäure ist freilich nicht nachgewiesen worden, doch konnte sie vielleicht in Form von Propionanalid auftreten, dessen Vorhandensein ich im wässerigen Auszuge anzunehmen geneigt bin, denn jene oben erwähnten gelben Öltröpfchen glaube ich dafür halten zu dürfen, da der Schmelzpunkt des Propionanilids zu 92° angegeben wird.[1]

I. 0·2685 Grm. Substanz gaben 0·5554 Grm. Kohlendioxyd und 0·1284 Grm. Wasser.

II. 0·2300 Grm. lieferten 52·7 Ccm. Stickstoff bei 14·3° C. und 746·3 Mm. Barometerstand.

III. 0·2967 Grm. gaben mit Kalk verbrannt 0·1365 Grm. Chlorsilber.

IV. 0·3578 Grm. verbrauchten — nach der Methode Piria-Schiff verbrannt und nach Volhard titrirt — 11·3 Ccm. Silbernitrat (1 Ccm. = 0·003568 Grm. Chlor).

---

[1] Beilstein, Handbuch der org. Chemie 900.

	Berechnet für $C^{15}H^{17}N^6Cl$	Gefunden I.	II.	III.	IV.
C %	56·87	56·42	—	—	—
H %	5·37	5·31	—	—	—
N %	26·54	—	26·39	—	—
Cl %	11·22	—	—	11·38	11·27

Die freie Base ist äusserst leicht löslich in Alkohol, Äther und Eisessig, schwierig in heissem Benzol. Aus einer gesättigten Lösung in siedendem Amylalkohol fällt sie in Flocken aus, welche die Flüssigkeit zu einem Breie gestehen lassen. Auch diese Base scheint mit Essigsäure ein Salz zu bilden, welches sich bereits im Vacuum über Kalk zersetzt.

Von der freien Base habe ich nur eine Stickstoffbestimmung gemacht, deren Werth auf die zu Grunde gelegte Formel stimmt; die Substanz dazu wurde — wie gewöhnlich — bei 100° im Vacuum getrocknet.

0·1968 Grm. lieferten 51·8 Ccm. Stickstoff bei 17° C. und 755 Mm. Barometerstand.

	Berechnet für $C^{15}H^{16}N^6$	Gefunden
N %	30·00	30·29

In ätherischer Lösung mit einer solchen von Pikrinsäure versetzt, entsteht im Gegensatze zu der Base vom Schmelzpunkte 222° (unc.) kein Niederschlag eines Pikrates. Trotzdem lässt sich dieses verschiedene Verhalten nicht zur Trennung benützen, wie angestellte Versuche ergeben haben.

Durch Kaliumbichromat und Chromsäure wird aus der essigsauren Lösung ein orangerother Niederschlag, aus feinen verfilzten Nadeln bestehend, gefällt, der sich jedoch nicht umkrystallisiren lässt, weil er sich unter partieller Reduction der Chromsäure zersetzt. Es wurde demgemäss bei der Analyse stets zu wenig an Chromoxyd gefunden (18·20% Cr^2O^3 anstatt 19·62%). Silbernitrat und Quecksilberchlorid sind ohne jede Einwirkung auf die freie Base, ebenso erhält man mit Platinchlorid kein Platindoppelsalz. Gegen Salpetersäure scheint sich die Base analog der früher beschriebenen zu verhalten.

Bei weitem glatter geht die Oxydation dieser Base bei Anwendung von Kaliumpermanganat vor sich, dessen Zusatz so eingehalten wurde, dass gerade ein Atom Sauerstoff auf ein Molekül $C^{15}H^{16}N^6$ zur Wirkung kam. Die Substanz wurde in ziemlich concentrirter Essigsäure (Eisessig mit circa 10% Wasser) gelöst, die Lösung aufgekocht und nun die berechnete Menge des Permanganates in mässig concentrirter wässeriger Lösung zugesetzt. Sofort wird dasselbe unter Abscheidung von Braunstein reducirt. Die Lösung wird hierauf etwa mit dem gleichen Volumen siedenden Wassers versetzt, aufgekocht und filtrirt. Beim Erkalten scheidet sich das Oxydationsproduct in sternförmig gruppirten Nädelchen — mikroskopischen Prismen — aus. Dieselben werden nach dem Abfiltriren in heisser verdünnter Salzsäure (1 : 4—5) gelöst und filtrirt. Nach dem Erkalten fallen prächtig glänzende Nadeln von lanzettartigem Habitus aus, welche einen Schmelzpunkt von 210—212° (unc.) besitzen. Löst man dieses Salz in verdünnter Chlorwasserstoffsäure und versetzt die Solution mit Ammoniak im Überschusse, so erhält man einen weissen, käsigen Niederschlag, der, aus verdünnter Essigsäure umkrystallisirt, in weissen, haarfeinen Nadeln mit Seidenglanz ausfällt. Beim Trocknen bei 100° werden sie trübe und zeigen dann einen Schmelzpunkt von 228° (unc.) Da mir nicht genügende Substanz im Augenblicke zur Verfügung stand, so konnte nur eine Chlorbestimmung im salzsauren Salze vorgenommen werden, deren Ergebniss darauf hinzudeuten scheint, dass sich in das Molekül $C^{15}H^{16}N^6$ ein Atom Sauerstoff eingeschoben hat.

0·3376 Grm. verbrauchten — nach der Methode Piria-Schiff verbrannt und nach Volhard titrirt — 10·376 Ccm. Silbernitrat (1 Ccm. = 0·00353532 Grm. Chlor.

	Berechnet für $C^{15}H^{17}N^6OCl$	Gefunden
Cl%	10·68	10·87

Erst diesem Chlorhydrate kommt die Fähigkeit zu, mit Platinchlorid in wässeriger Lösung einen gelbroth gefärbten Niederschlag zu geben, der jedoch nicht krystallinisch zu sein scheint.

D. Unlöslicher Rückstand.

Wie schon oben mehrfach erwähnt, bleibt nach vollkommener Erschöpfung des ursprünglichen Reactionsproductes mit Wasser

und Alkohol ein grüngelber bis graugrüner körniger Körper zurück, der sich durch seine Unlöslichkeit in nahezu allen Lösungsmitteln auszeichnet. Nur kochende Salzsäure, sowie Alkohol, der mit Salz- oder Schwefelsäure angesäuert ist, vermögen ihn zu lösen, ohne dass er daraus krystallirte. Ein einziges Mal nur konnte ich aus salzsäurehaltigem Alkohol perlmutterglänzende Blättchen erhalten, die bei 290° (unc.) noch nicht geschmolzen waren. Trotz vielfacher Versuche bin ich nicht in die Lage gekommen, die Bedingungen aufzufinden, unter denen diese Krystalle entstehen. Dieser Körper könnte auch möglicherweise das Analogon jenes Productes sein, das J. Traube[1] bei der Einwirkung von Acetamid auf Cyanamidobenzoësäure erhalten hat, und das er als amorphe Substanz von der Formel $C^{30}H^{29}N^5O^6$, nur löslich in rauchender Salpetersäure und concentrirter Schwefelsäure beschreibt. Freilich würde gegen diese Analogie wieder der Umstand sprechen, dass durch Salpetersäure das schon mehrfach erwähnte gelbe Product aus dem von mir dargestellten Körper entsteht, der auch überdies, in Eisessig suspendirt und mit Chromsäure behandelt, unter lebhafter Gasentwickelung und rapider Reduction des Oxydationsmittels in Lösung geht, aus welcher durch Wasser gelbliche Flocken ausgefällt werden.

Zum Schlusse erübrigt mir nur noch anzuführen, dass die Reaction sich wohl verallgemeinern lassen dürfte. Wird nämlich ein Gemisch von Acetamid und Cyanamid genau der beschriebenen Einwirkung unterworfen, so tritt plötzlich eine äusserst stürmische Reaction ein: bedeutende Mengen von Ammoniak entweichen und zurückbleibt ein körniger Rückstand. Genau so verhält sich auch ein Gemisch von Propionamid und Phenylcyanamid, so dass wahrscheinlich hier die homologen Verbindungen der oben beschriebenen Basen aufzufinden sein werden.

Über das Verhalten des Stärkekorns beim Erhitzen.

I. Abhandlung.

Von **Stanislaus Schubert.**

(Aus dem Laboratorium des Prof. Dr. J. Habermann an der k. k. technischen Hochschule in Brünn.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 17. Juli 1884.)

Seit geraumer Zeit mit dem Studium der Verhältnisse beschäftigt, welche zur Bildung der sogenannten „löslichen Stärke" führen, kann ich heute eine Anzahl von gut begründeten Thatsachen zur Veröffentlichung bringen, welche die Grundlage für andere, ziemlich weit gediehene Untersuchungen bilden, so zwar, dass die vorliegenden Mittheilungen als Einleitung für weitere, andere, angesehen werden können.

Die ersten grundlegenden Untersuchungen über das Verhalten des Stärkemehles beim Erhitzen fallen in das zweite Decennium dieses Jahrhunderts. Nachdem im Jahre 1811 Vauquelin entdeckt hatte, dass die Stärke im gerösteten Zustande sich in eine in Wasser mehr oder weniger lösliche Substanz verwandle, die in ihren physikalischen Eigenschaften vielfach mit dem arabischen Gummi übereinstimmt, erkannte Döbereiner, dass die grössere oder geringere Löslichkeit des erhitzten Stärkemehles von der höheren oder niederen Temperatur während des Röstprocesses abhänge, und Payen ermittelte (1834), dass bei 200—210° erhitztes Stärkemehl den Höhepunkt seiner Löslichkeit erreiche. Die Untersuchungen der französischen Chemiker Couverchel (1821) und Robiquet (1822) hatten vorzüglich das Studium des „Stärkemehlgummis" und seiner Eigenschaften zum Gegenstande, während Raspail (1825) auf Grund seiner beim Rösten von Stärke gemachten Wahrnehmungen die erste Erklärung (seit Leuwenhoek 1716) über die Zusammensetzung des Stärkekorns zu geben versuchte. Raspail's Ansicht, dass die Stärkekörner aus einer unlöslichen „Hülle" und einer Art in Wasser löslichen „Gummis" beständen, wurde durch

die Untersuchungen von Payen und Persoz, sowie durch die werthvollen Arbeiten von Fritsche, Schleiden und Mohl widerlegt, nachdem bereits 1826 Lassaigne darauf aufmerksam gemacht hatte, dass Stärkemehl kein Gummi enthalte, weil es beim Erhitzen mit Salpetersäure nicht wie dieses Schleimsäure, sondern Oxalsäure liefere, und nachdem auch Guibourt (1829) erkannt hatte, dass die Verschiedenheit in der Structur der Stärkekörner durch den verschiedenen Aggregatzustand einer und derselben Substanz bedingt sei. Diese Ansichten, namentlich aber Fritsche's bekannte Lehre über die Zusammensetzung des Stärkekorns (Pogg. Ann. 32, 129) bildeten die Grundlage zu C. Nägeli's ausführlichen Untersuchungen über die Morphologie der Stärkekörner („Die Stärkekörner", Zürich 1858).

Über eine Art löslicher Stärke, die beim Erhitzen von Stärkekleister, sowie beim Rösten gewöhnlicher Stärke der Bildung des Dextrins vorangeht, berichtete Caventou (1826). Jacquelin[1] (1840) und später Maschke.[2] Hieher gehören auch die von Kabsch[3] und Zulkowsky[4] gemachten Beobachtungen, dass Stärke von heissem Glycerin gelöst und hiebei in die lösliche Modification übergeführt werde.

Das in der That merkwürdige Verhalten der Stärke beim Erhitzen in Glycerin, namentlich aber die Thatsache, dass dieselbe hiebei ohne Bildung von Dextrin in den löslichen Zustand übergeführt wird, liess mir zunächst die Klärung derjenigen Verhältnisse wichtig erscheinen, unter welchen die Veränderungen der Stärke beim Erhitzen stattfinden. Bei den Experimenten, die ich in dieser Richtung unternommen habe, liess ich mich von dem Gedanken leiten, dass in den obigen Fällen das Glycerin die Rolle eines Temperaturregulators spielt, dass hingegen das relativ frühe Auftreten des Dextrins beim Erhitzen der Stärke für sich zum Theil auf eine ungleichmässige Einwirkung der Hitze zurückzuführen sei. Inwieweit diese Voraussetzung Bestätigung fand, wird sich aus dem Folgenden ergeben.

---

[1] Ann. chim. phys. 2. LXXIII, S. 167.

[2] Journal f. prakt. Chemie 61, S. 1.

[3] Zeitschr. f. anal. Chemie II, S. 216.

[4] Sitzungsber. d. k. Akad. d. Wissensch. LXXII, Bd. 1875, Berliner Ber. 13. Jahrg., S. 1395.

Die diesbezüglichen Versuche wurden durchwegs mit einer gut gereinigten Kartoffelstärke vorgenommen. Die Reinigung geschah auf die von Brovn und Heron (Lieb. Ann. 199, S. 172) beschriebene Weise. Die gesiebte Stärke wurde zuerst in Wasser gewaschen, hierauf nacheinander mit sehr verdünnten Lösungen von Kalihydrat und einprocentiger Salzsäure behandelt, von letzterer durch nochmaliges Waschen in Wasser vollständig befreit und bei gewöhnlicher Temperatur an der Luft getrocknet.

Beim Erhitzen der einzelnen Proben bediente ich mich nach verschiedenen, wenig befriedigenden Versuchen, mit Vortheil des von L. Meyer beschriebenen Luftbades. Dasselbe ermöglicht in sehr befriedigender Weise sowohl ein allmäliges und gleichmässiges Ansteigen der Temperatur, als auch das rasche Einstellen der Proben in den vorher auf einen bestimmten und constant bleibenden Hitzegrad gebrachten Raum.

Hiebei wurde, um ein möglichst gleichmässiges Erhitzen des Stärkekornes zu erzielen, jede Probe leicht zerrieben und durch ein feines Sieb auf ein rundes Eisenblech mit sehr niederem Seitenrande in der Dicke von 1—2 Mm. ganz locker aufgestreut.

Die einzelnen Stärkemengen, die auf diese Weise zur Verwendung kamen, betrugen, je nach Bedarf, 40—60 Grm.

Durch genaues Einhalten der eben beschriebenen Vorsichtsmassregeln verhinderte ich — wenigstens theilweise — die Bildung verschiedener Nebenproducte, sowie auch ein zu frühes Bräunen der erhitzten Stärkemengen.

Bei der Ausführung der Versuche bin ich, an Bekanntes anknüpfend, systematisch vorgegangen und bildeten den Ausgangspunkt derselben die von C. Nägeli beobachteten Veränderungen des erhitzten Stärkekorns bei Zutritt von Wasser.

Als erstes Merkmal der an dem erwähnten Korne wahrnehmbaren Veränderung ist die im Kerne auftretende Gasblase zu betrachten, die bereits bei 134° bemerkbar wird, anfänglich klein und leicht löslich ist, bei zunehmender Temperatur jedoch immer mehr und mehr an Ausdehnung gewinnt und dann um so unlöslicher wird. Die nächstfolgende Erscheinung bildet das deutliche Hervortreten der Schichtung, das Verschwinden der Gasblase durch Absorption und die Auflösung der weicheren Schichten.

Die ganzen Veränderungen kennzeichnet Nägeli in treffender Weise mit folgenden Worten: „Wenn die Stärkekörner im lufttrockenen Zustande geröstet werden, so verwandeln sich zuerst die weichen (wasserreichen) Partien in Dextrin und werden dann in Berührung mit Wasser aufgelöst, indess die übrigen Theile aufquellen. Es verschwindet daher immer zuerst der Kern mit den innersten Schichten, darauf zuweilen die übrigen weichen Schichten, so dass die dichten mehr oder weniger von einander getrennt zurückbleiben („Die Stärkekörner", S. 92).

Und Ähnliches sagt derselbe Forscher auf Seite 95: „An einer Reihe von Körnern, welche die Einwirkung der Hitze in ungleichem Grade erfahren haben, sieht man, dass zuerst der Kern mit den nächsten Schichten, darauf die wasserreichen röthlichen Schichten im ganzen Korn aufgelöst werden."

Diese auf Grund genauer Beobachtungen gegebene Darstellung kann nun leicht dahin verstanden werden, dass die Formveränderungen des lufttrockenen Stärkekorns beim Erhitzen in erster Linie von dem Wassergehalte der Schichten abhängen; mehrere Versuche, die von mir mit vollkommen trockener Stärke angestellt wurden, beweisen jedoch, dass das wasserlose Korn genau dieselben Veränderungen erleidet. Einer dieser Versuche ist im Nachstehenden beschrieben:

Eine Probe von circa 40 Grm. wurde einige Tage hindurch im Vacuum über Schwefelsäure zunächst bei gewöhnlicher Temperatur, dann bei 50° und schliesslich bei 100° im Wasserbade vollständig getrocknet und sodann in das auf 160° angeheizte Luftbad gestellt. Die Temperatur wurde geraume Zeit auf diesem Punkt erhalten und allmälig gesteigert. Nachfolgendes enthält die genauen, auf den Fortgang des Experimentes bezüglichen Daten, sowie die gemachten Wahrnehmungen in übersichtlicher Zusammenstellung:

Nr.	Zeitdauer	Temperatur	Lösungen, durch Auslaugen der Röstproducte mit kaltem Wasser erzeugt	Lösungen der Gesammtmenge in heissem Wasser
			werden verändert durch:	
I.	Nach 1 St.	bei 160°	Jod: Blau. Alkohol: Ganz unbedeutende Trübung.	
II.	1 St. später	„ 160°	Jod: Rosa, blau, blauviolett. Alkohol: Geringe Trübung.	
III.	1 „ „	„ 160°	Jod: Rosa, blau, blauviolett. Alkohol: Deutliche Trübung.	
IV.	1 „ „	„ 170°	Jod: Rosa, blau, blauviolett. Alkohol: Geringer Niederschlag.	
V.	1/4 „ „	bei 180—190°	Jod: Rosa, blau, blauviolett. Alkohol: Deutlicher Niederschlag.	
VI.	3/4 „ „	„ 180—190°	Jod: Rosa, blau, blauviolett. Alkohol: Bedeutender Niederschlag.	Rosa, blau, blauviolett.
VII.	1/2 „ „	„ 190—200°	Jod: Rosa, blauviolett, rothviolett. Alkohol: (Die Substanz löst sich fast gänzlich in kaltem Wasser.)	Rosa. blau, blauviolett.
				Lösungen der Gesammtmenge in kaltem Wasser werden verändert durch:
VIII.	1 „ „	„ 200—210°	Jod:	Röthlich, rothviolett, weinroth.
IX.	1/2 „ „	„ 210–220°	Jod:	Roth, dunkelroth.
X.	1/2 „ „	„ 210—220°	Jod:	Bräunlich, dunkelroth, braun.

VIII färbt sich erst nach längerem Behandeln mit Jod und gibt mit verdünnter Gerbsäurelösung keinen Niederschlag mehr.

Dieser Versuch wurde mit einer und derselben Stärkemenge ausgeführt. Um bei den Jodreactionen und der Erzeugung der Alkoholniederschläge eine gewisse Gleichmässigkeit zu erzielen, wurden stets gleiche Gewichtsmengen des Röstproductes mit gleichen Wassermengen behandelt. Bei den Jodreactionen, die mit festem Jod ausgeführt wurden, sind die aufeinanderfolgenden Farbentöne angegeben. Das Auftreten der rothen Farbe vor der blauen und violetten, eine Erscheinung, die bei anderen Gelegenheiten bereits von Griessmayer[1] und ebenso von Brücke[2] beobachtet wurde, lässt sich nach W. Nägeli's[3] und Br. Brukner's[4] Angaben einfach dahin erklären, dass die violetten Töne, mit denen wir es in vorliegendem Falle fast durchwegs zu thun haben, in sehr grosser Verdünnung betrachtet, mehr roth oder rosa, im concentrirten Zustande jedoch mehr blau erscheinen.

Die Reactionen mit Jod, Alkohol und Gerbsäure wurden vorgenommen, um beiläufig zu zeigen, wie weit neben der physikalischen Veränderung der Stärke auch die chemische vorgeschritten ist.

Die Ergebnisse der mikroskopischen Besichtigung waren in Kurzem folgende:

Anfangs (bei I, II und III) bilden sich im Centrum die bekannten kleinen Gasblasen, an deren Stelle in dem Masse, als sie absorbirt werden, eine röthlich erscheinende Flüssigkeit tritt.

---

[1] Ann. Chem. Pharm. 160, S. 40: Beim Stehen von Stärkekleister an der Luft bildet sich ein Dextrin, welches mit Jod roth gefärbt wird und zu demselben eine grössere Verwandtschaft besitzen soll als die Granulose. Griessmayer stützt sich hiebei auf die Thatsache, dass geringe Jodmengen im Stärkekleister keine blaue, sondern eine röthliche Färbung hervorrufen.

[2] Sitzungsber. d. k. Akad. d. Wissensch. 65. Bd., 3. Abth. Brücke gibt hier an, dass ein Malzauszug, der durch Jod roth tingirt wird, mit frischem Stärkekleister gemischt, sich auf Zusatz von Jod zuerst roth und erst nachher mehr blau färbe. Diese Erscheinung ist zwar richtig, Brücke's Annahme jedoch, das Auftreten der rothen Farbe vor der blauen sei dem sich mit Jod rothfärbenden „Erythramylum" zuzuschreiben, welches das Jod stärker anziehe als Granulose, bereits vielfach widerlegt.

[3] „Beiträge zur näheren Kenntniss der Stärkegruppe" S. 43.

[4] Monatshefte f. Chemie, IV. Bd., Jahrg. 1883, S. 910.

Bei 170° werden die Gasblasen grösser und erhalten einen gabeligen oder mehrere radial verlaufende Risse, die im Kerne ihren Convergenzpunkt haben. Gleichzeitig zeigen die Körner ein deutliches Hervortreten sämmtlicher Schichten, die durch rothe Säume in besondere Gruppen gesondert erscheinen. Dieselben Erscheinungen, nur noch deutlicher, treten bei Nr. V auf, die markanteste und besonders charakteristische Veränderung erleidet das Korn jedoch erst nach weiterem $^3/_4$stündigem Erhitzen auf 180—190°. Die mitunter ausnehmend zart gezeichnete Schichtung differenzirt sich in einer Weise, als ob das Korn aus Schalen zusammengesetzt wäre, die durch Verlust einer Zwischensubstanz den gegenseitigen Zusammenhang mehr oder weniger eingebüsst haben. Dieselbe Erscheinung kann man bereits bei V beobachten, wenn man die Körnchen auf dem Objectträger nach und nach schwach erwärmt. Die einzelnen Schichten trennen sich mehr oder weniger von einander und bleiben mitunter ganz isolirt bis zum Eintritt der Lösung sichtbar. Diese Veränderungen sind demnach dem in heissem Wasser löslichen Korn eigen. Die nebenbei beobachtete Quellung trifft, wie bereits Nägeli ausführlich berichtet, die Schichten an der Peripherie, zumeist aber die Schichten am Kernende, so dass dieselben den stark ausgehöhlten Kern mitunter kuppelförmig überwölben.

Bei einem zweiten Versuche unterwarf ich sowohl lufttrockene als auch völlig entwässerte Stärke gleichzeitig einer höheren Temperatur (190°), konnte aber keinen wesentlichen Unterschied in der Structur der Körner beobachten, wobei ich gänzlich von der Verschiedenheit der Körner im chemischen Verhalten abstrahire. Um in diesem Falle bei beiderlei Substanzen unter möglichst gleichen Bedingungen zu arbeiten, wurde eine auf die früher angegebene Weise (schliesslich bei 120°) getrocknete Stärkemenge in gleiche Hälften getheilt, von denen eine bis zum Versuche über Schwefelsäure aufbewahrt, die andere hingegen durch längeres Stehen an der Luft mit Wasserdämpfen geschwängert wurde.

Bei einem dritten Versuche erhitzte ich plötzlich eine mit Wasser derart imbibirte Stärke, dass sofortige Verkleisterung eintrat und die zusammengebackene Masse sich anscheinend trocken präsentirte. Gepulvert und abermals höheren Temperatur-

graden (210°) ausgesetzt, liess die Probe in dem Masse, als das noch vorhandene Wasser verloren ging, die charakteristische Schichtung und Structur der vorher völlig deformirten Stärkekörner erkennen.

Ganz eigenthümlich verhält sich die Stärke beim Erhitzen in Glycerin.[1] Das Korn zeigt hiebei dieselben Quellungserscheinungen, wie sie schon Payen[2] von dem in Wasser erhitzten Korn beschrieben hat. Unter dem Mikroskop betrachtet erscheinen die Stärkekörner als deformirte weiche Ballen und lassen keinerlei Schichtung und Differenzirung beobachten; dieselben scheinen sich vielmehr zuerst zu verkleistern und gehen nach und nach in Lösung über, wobei die Hüllen der Einwirkung der Hitze am längsten widerstehen. Nach allen, insbesonders aber den mikroskopischen Beobachtungen spielt hier das Glycerin die Rolle eines Temperaturregulators, während es gleichzeitig die physikalischen Unterschiede der abwechselnden Schichten aufhebt. Die nach Zulkowsky's Vorschrift bereitete lösliche Stärke ist fast völlig frei von Dextrin und besitzt daher ein bedeutendes Rotationsvermögen.[3] Da im vorliegenden Falle nach Zulkowsky's Angaben die Stärke relativ sehr hohen Temperaturen, schliesslich eine halbe Stunde hindurch einer solchen von 190° C. ausgesetzt bleiben muss, ehe sie vollständig in die lösliche Modification übergeht, so erscheint hiebei der Umstand, dass die Bildung des Dextrins so lange hintangehalten wird, um so bemerkenswerther, als Stärke beim Erhitzen für sich unter sonst gleichen Bedingungen bereits beträchtliche Mengen von Dextrin aufweist. Dass die Bildung des letzteren von der Höhe der Temperatur und der Dauer des Erhitzens, ferner von dem Wassergehalte des Korns abhängig sei, zeigte bereits Payen; aus dem Verhalten der Stärke gegen heisses Glycerin lässt sich jedoch schliessen, dass die Bildung von Dextrin beim Erhitzen der Stärke für sich auch durch das differente Verhalten der einzelnen Schichten innerhalb

---

[1] Siehe Zulkowsky, Sitzungsber. d. k. Akad. d. Wissensch. 72. Bd., 1875.

[2] Chimie industrielle von Stohmann und Engler.

[3] $\alpha(j) = 206 \cdot 8°$ (Zulkowsky)
$\alpha(j) = 209 \cdot 3°$ (Schubert), nach halbstündigem Kochen der Lösung.

des Korns beeinflusst werde. Die späteren Mittheilungen werden dies beleuchten. — Fassen wir die gewonnenen Beobachtungsresultate zusammen, so ergibt sich die Thatsache, dass die beschriebenen Form- und Structurveränderungen, namentlich das Hervortreten der Schichtung durch den Wassergehalt des lufttrockenen Kornes nicht ausschliesslich bedingt werden, vielmehr einzig und allein in dem differenten physikalischen oder auch chemischen Verhalten einzelner Schichten zu finden sind. (Siehe Wiesner's „Elemente der wissenschaftlichen Botanik" 1. Bd., Seite 260 und 261.) Durch die Einwirkung der Hitze tritt diese Differenz nur noch prägnanter hervor, indem einzelne Schichten mehr oder weniger angegriffen werden, so dass bei nachherigem Zutritt von Wasser durch theilweise Auslaugung bestimmter Schichtenreihen und dementsprechend durch verschiedene Einlagerung der Wassermoleküle jene Erscheinungen zu Tage treten. Die einfachste Erklärung für diese Thatsache bleibt allerdings die, dass die weichen Schichten, als die am wenigsten widerstandsfähigen, zunächst angegriffen und nachher ausgelaugt werden, während die dichteren der Einwirkung länger widerstehen; ich glaube jedoch, diese Erklärung näher präcisiren zu können, wenn ich behaupte, dass das erhitzte Korn beim nachherigen Behandeln mit Wasser ähnliche Veränderungen erleidet, wie beim Behandeln mit Speichel oder mit Chromsäure. In der That stimmen meine, an dem durch Wärme veränderten Korne gemachten Beobachtungen mit den von Weiss und Wiesner[1] für die andersartigen Veränderungen beschriebenen in einer Weise überein, dass ich nicht umhin kann, zu behaupten, das Stärkekorn erleide bei höheren Temperaturen eine derartige Umwandlung, dass zunächst die Granulose oder, besser gesagt, die granulosereichen Schichten in lösliche Stärke und Dextrin übergehen, während die Hauptmasse der Cellulose oder die cellulosereichen Schichten diese Umänderung erst später erleiden. (Letzteres geschähe in unserem Falle bei Nr. VIII des ersten Versuches.) Das Folgende wird diese Anschauung rechtfertigen:

Behandelt man das erhitzte, stark geschichtete, im heissen Wasser lösliche Korn längere Zeit hindurch mit Wasser von

[1] Botan. Zeitung 1866, S. 97.

gewöhnlicher Temperatur, so geht zunächst der in lösliche Stärke und Dextrin umgewandelte Theil der Granulose in Lösung, während ein organisirter Rest des Stärkekorns zurückbleibt, der mehr oder weniger die Form und Structur des ursprünglichen Korns beibehalten hat, und von dem man annehmen kann, dass er frei von leicht löslichen Dextrinen sei. Dieser „Rest" weist in den einzelnen Körnern, je nach den Hitzegraden, denen die Stärke ausgesetzt war, grössere oder geringere Mengen intact gebliebener Granulose auf und das Korn erscheint um so deutlicher geschichtet, je mehr es an Masse verloren hat. Die Granulose des „Restes" lässt sich aus den Körnern noch weiterhin auslaugen und scheint überhaupt derart modificirt zu sein, dass sie chemischen Veränderungen leicht unterworfen ist. Behandelt man nämlich den „Rest" von Neuem mit rasch wechselnden Wassermengen, so färbt sich das anfangs blauviolette Korn bald rothviolett, nach einigen Tagen nur mehr roth, endlich schwach röthlich oder braungelb. Die Körner geben hiebei an das Wasser den grössten Theil der noch vorhandenen Granulose ab, verlieren demnach bedeutend an Masse, nicht aber an Volum, behalten ihre Structur bei und bestehen wenigstens der Hauptmasse nach nur noch aus Cellulose. Es verhalten sich demnach die Körner des „Restes" bei diesem Waschprocess ähnlich solchen Stärkekörnern, deren äussere Schichten (Hüllen) durch Zerreiben und Zerschneiden verletzt wurden,[1] nur geht in unserem Falle die Granulose rascher und leichter in das umgebende Wasser über. Die so ausgelaugten Körner färben sich auf Zusatz von Schwefelsäure und Jod blau oder zum mindesten blauviolett, wobei die einzelnen Schichten stark aufquellen und sich von einander lösen. Beim stärkeren Erwärmen der Körner mit einem Tropfen Wasser am Objectträger tritt, selbst auf Zusatz neuer Jodmengen, tiefblaue Färbung ein. Bringt man in ein Probirgläschen eine kleine Menge der ausgelaugten Körner in Wasser suspendirt und behandelt sie mit Jod, so tritt braunrothe, eventuell eine braungelbe Färbung ein; kocht man nun in einem zweiten Gläschen eine gleiche Menge derselben, so tingirt sich die erkaltete Lösung mit

[1] Jessen, Pogg. Ann. Phys. Chem. 106, S. 497 und Delffs, ebendaselbst, 109, S. 648.

Jod tiefblau oder mindestens blauviolett. Dass die Stärkesubstanz durch Auflockerung oder Desaggregation die Befähigung erhält, mit Jod einen etwas reineren Farbenton anzunehmen, bewies bereits C. Nägeli[1] und in jüngster Zeit zeigte Brukner[2], dass gewisse violettfärbende Modificationen der Stärke beim Kochen in die blaufärbende übergeführt werden. Auf diese Thatsachen sind wohl zum Theil die Farbenveränderungen im vorliegenden Falle zurückzuführen, hiebei bleibt aber keineswegs ausgeschlossen, dass die in den Körnern des Restes vorhandene Cellulose beim Kochen mit Wasser in lösliche Stärke übergeht und zum Auftreten der tiefblauen Farbentöne mit Veranlassung gibt.

Wenn aus dem oben Gesagten auch klar erhellt, dass in den Körnern des „Restes" der weitaus grösste Theil der Cellulose intact geblieben ist, so bedarf die weitere Behauptung, dass die Granulose des erhitzten Stärkekorns, insoweit sie nicht in Dextrin verwandelt wurde, derartig modificirt wird, dass sie chemischen Veränderungen leicht unterworfen ist, einer näheren Begründung. Lässt man nämlich den „Rest" mit Wasser von 30—40° unter Luftabschluss längere Zeit in Berührung, so tritt eine rasche Veränderung der Körner ein. Dieselben färben sich schon nach kurzer Zeit nur mehr roth, während die darüber stehende klare Flüssigkeit Fehling'sche Lösung stark reducirt. Die Granulose geht hier in Dextrin und Zucker über.

Da ich die ausgelaugten Körner des „Restes" zum Ausgangspunkt weiterer Studien zu nehmen beabsichtige, schien es mir von Interesse zu sein, diesen Körper auf sein Verhalten gegen das polarisirte Licht zu prüfen. Zur Gewinnung des erwähnten Productes in grösserem Massstabe verfährt man zweckmässig folgendermassen:

Reine Kartoffelstärke wird derart erhitzt, dass sie sich zwar vollständig in heissem, jedoch nur zum Theil in kaltem Wasser löst. Es bleibt nach dem vollständigen Auslaugen des Röstproductes mit kaltem Wasser ein Rückstand, der vielfach als unveränderte Stärke oder als intact gebliebene Stärkehüllen etc. angesehen wird und der sich auch im rohen Handelsdextrin

---

[1] Sitzungsber. d. k. bayer. Akad. d. Wissensch., Jahrg. 1862.

[2] Monatshefte f. Chemie, IV. Bd., 1883, S. 910.

vorfindet.[1] Dieser im heissen Wasser leicht lösliche, noch organisirte „Rest" des Stärkekorns zeigt je nach dem Temperaturgrade, bei welchem er erzeugt wurde, ein verschiedenes Drehungsvermögen, welches bisweilen dem der „löslichen Stärke" nahekommt. Die Darstellung in grösseren Mengen gelingt um so leichter, je relativ geringeren Hitzegraden die Stärke ausgesetzt war. Einige Mühe bereitet nur das Reinigen des Rückstandes von den Dextrinen. Hiebei kamen in der Regel 60—100 Grm. der gerösteten Stärke zur Anwendung, welche in kleinen Portionen mit grösseren Wassermengen zerrieben und in ein hohes, circa 2 Lit. fassendes Schüttelglas gegossen wurde. Das letztere wurde hierauf mit Wasser nahezu vollgefüllt, der Inhalt tüchtig durchgeschüttelt und dann einige Zeit ruhig stehen gelassen. Der unlösliche Rückstand setzt sich anfangs etwas langsamer ab und die über demselben stehende dextrinhaltige Flüssigkeit erscheint stark getrübt. Dieselbe wird trotzdem abgegossen und der Bodensatz wiederholt mit frischen Wassermengen behandelt. Bei schwach gerösteten Producten geht der Waschprocess ziemlich rasch von Statten. Die Stärkekörner, die in diesem Falle nur wenig an Masse verloren haben, setzen sich leicht ab und zeigen bereits nach dem ersten Decantiren eine rein weisse Farbe. Stärker geröstete Stärke lässt sich jedoch nur schwierig von den löslichen Bestandtheilen rein waschen und verliert ihre gelbe oder braune Färbung erst auf Zusatz einiger Tropfen von Chlorwasser, das man den ersten Waschwässern zusetzt. Der Waschprocess kann als beendet angesehen werden, wenn die Waschwässer mit Jod keine Färbung mehr geben und wenn eine kleine Probe der heissbereiteten (verdünnten) Stärkelösung mit Fehling'scher Flüssigkeit keine Reductionserscheinung zeigt. Nach dem letzten Decantiren setzt man zu dem Rückstande eine kleine Menge starken Alkohols, filtrirt durch ein Leinwandfilter mit Hilfe einer Wasserluftpumpe und wäscht ein- oder zweimal mit Weingeist nach. Die Gegenwart von Alkohol erleichtert das Filtriren und verhindert ein Zusammensintern des Präparates beim Trocknen. Letzteres kann entweder bei gewöhnlicher

[1] Siehe Schwackhöfer's „Technologie der Wärme, des Wassers und der Kohlenhydrate", Wien 1883, S. 610.

Temperatur an der Luft oder in mässig geheiztem Luftbade am Filter vorgenommen werden.

Das auf diese Weise dargestellte Product stellt ein feines, rein weisses Pulver vor, welches äusserlich von gewöhnlicher Stärke nicht zu unterscheiden ist. In Wasser suspendirt und so mit Jod behandelt, färbt sich dasselbe anfangs blau, bei anhaltendem Jodiren blauviolett. Dieselben Farbenerscheinungen treten zu Tage, wenn man einzelne Körnchen während der Behandlung mit Jod unter dem Mikroskop betrachtet. Anfangs erscheinen dieselben blau, später violett, schliesslich aber dunkelrothviolett bis braun. Beim allmäligen Erhitzen in Wasser liefert das Product farblose, schwach opalisirende Lösungen, gerinnt aber, wenn es in grösseren Portionen gleich in kochendes Wasser eingetragen wird, zu hyalinen, unlöslichen Klümpchen. Die Lösungen hinterlassen beim Eindampfen einen farblosen, durchsichtigen, harten und spröden Rückstand, welcher in kochendem Wasser noch immer löslich ist.

Concentrirte wässerige Lösungen bleiben längere Zeit hindurch ungetrübt. Alkohol, Kalk- und Barytwasser, Gerbsäure und Bleiessig erzeugen in derselben weisse voluminöse Niederschläge.[1] Mit Jod färben sich die wässerigen Lösungen prachtvoll blau und erst auf Zusatz grösserer Jodmengen blauviolett. Fehling'sche Flüssigkeit bewirkt in verdünnten Lösungen in der Regel keine Veränderung, in concentrirten eine grüne Trübung mit einer ganz unbedeutenden Ausscheidung von Kupferoxydulhydrat. Bei längerem Stehen an der Luft wird die grün gefärbte Flüssigkeit wieder blau und vollkommen klar.

Der Drehungswinkel der wässerigen Lösungen ist von der Darstellungsweise der festen Substanz abhängig und nähert sich bisweilen dem einer gekochten Kleisterlösung.

Im Nachfolgenden sind die Werthe für das optische Verhalten solcher Lösungen angegeben, die durch eine halbe Stunde gekocht wurden. Da diese Lösungen von Substanzen stammen, die bei verschiedenen Temperaturen zur Bildung kamen, so geht

---

[1] Die mit Alkohol erzeugten Niederschläge repräsentiren nach dem Filtriren und Absaugen eine schneeweisse Masse, die Zulkowsky's löslicher Stärke gleicht und wie diese in kaltem Wasser löslich ist.

jeder Zahl für den Drehungswinkel die genaue Angabe aller Entstehungsbedingungen der genannten Substanz und das Verhalten der Lösungen gegen die Fehling'sche Flüssigkeit voraus.

I. Die zur Darstellung der löslichen Modification verwendete Stärke wurde im lufttrockenen Zustande durch $1^3/_4$ Stunden bei 188° C. erhitzt. Das Röstproduct hatte einen deutlichen Stich ins Gelbe. Das ausgelaugte Korn erschien, unter dem Mikroskop besehen, sehr deutlich geschichtet, gequollen und am Kernende aufgebrochen und theilweise aufgelöst. Heissbereitete, verdünnte Lösungen des ausgelaugten Restes gaben beim Kochen mit Fehling'scher Flüssigkeit keine Farbenänderung, concentrirte Lösungen erlitten grüne Trübungen.

$[\alpha]j = 203 \cdot 3°$ für $1 \cdot 6042$ Grm. fester Substanz in 100 CC. der Lösung.

II. Die Stärke wurde im lufttrockenen Zustande durch $^3/_4$ Stunden bei 188° erhitzt. Das Röstproduct hatte einen schwachen Stich ins Gelbe. Die ausgelaugten Körner erschienen weniger deutlich geschichtet, ihre Form fast durchwegs vollkommen erhalten. Heissbereitete Lösungen erlitten mit Fehling'scher Flüssigkeit nur in stark concentrirtem Zustande vorübergehende grüne Trübungen.

$[\alpha]j = 197 \cdot 1°$ für $3 \cdot 3846$ Grm. fester Substanz in 100 CC. der Lösung.

III. Nicht gereinigte lufttrockene Stärke wurde durch $2^1/_2$ Stunden bei 190° erhitzt. Das Röstproduct war gelbbraun. Die heissbereiteten Lösungen des ausgelaugten Restes erlitten mit Fehling'scher Flüssigkeit schwache Reductionen.

$[\alpha]j = 195 \cdot 4°$ für $2 \cdot 208$ Grm. fester Substanz in 100 CC. der Lösung.

IV. Die Stärke wurde allmälig bis auf 190° erhitzt und bei dieser Temperatur $^3/_4$ Stunden hindurch gelassen. Das Röstproduct war gelbbraun gefärbt. Fehling'sche Flüssigkeit bewirkte in den Lösungen des „Restes" starke grüne Trübungen, verbunden mit einer geringen Ausscheidung von Kupferoxydulhydrat.

$[\alpha]j = 196 \cdot 4°$ für $4 \cdot 349$ Grm. fester Substanz in 100 CC. der Lösung.

V. Lufttrockene Stärke wurde 1 Stunde zwischen 190—210° und ½ Stunde bei 210° erhitzt. Das Röstproduct war deutlich braun gefärbt. Die Ausscheidung von Kupferoxydulhydrat nach dem Kochen mit Fehling'scher Lösung etwas deutlicher.

$[\alpha]j = 193 \cdot 2°$ für 2·1156 Grm. fester Substanz in 100 CC. Lösung.

Lösungen, die blos durch Aufkochen des „Restes" erzielt wurden, weisen ein geringeres Rotationsvermögen auf, so bei

$[\alpha]j$

I. .....188°, was eine Differenz von 15·3° ergibt, bei

IV .....181°, „ „ „ „ 15·4° ergibt.

Ähnliche Differenzen im Rotationsvermögen fanden Brovn und Heron[1] bei Stärkekleisterlösungen, die ungleich lang gekocht wurden (Liebig's Ann. 199, S. 198).

Diese Forscher erklären das Wachsen des Rotationswinkels dahin, dass die Stärkecellulose beim Kochen sich in lösliche Stärke verwandle. Die Erklärung passt auch für den vorliegenden Fall und zwar umsomehr, da der ausgelaugte Rückstand der Röstproducte oder der „Rest" verhältnissmässig viel von der intact gebliebenen Cellulose enthält.

Was nun die chemische Zusammensetzung des im heissen Wasser löslichen „Restes" betrifft, so hat man es hier, wie bereits oben erwähnt wurde, offenbar mit keiner homogenen Substanz zu thun. Es geht dies einerseits aus dem verschiedenen optischen Verhalten, dann auch aus den bereits oben gemachten Angaben über die Jodreactionen hervor. Es ist mit Rücksicht auf die diesbezüglichen Beobachtungen kaum anzunehmen, dass der in kaltem Wasser unlösliche organisirte „Rest" der Stärkekörner auch blos aus Granulose und Cellulose bestehe, dass demnach auch die Solutionen in gewissem Sinne Stärkelösungen repräsentiren; es scheint mir vielmehr nicht unwahrscheinlich, dass dem „Reste" ausser Granulose und Cellulose ein dextrinartiges Umwandlungsproduct der Stärke innewohne, welches Fehling'sche Lösung reducirt, sich mit Jod mehr roth färbt und Veränderungen durch

[1] Für 1 Grm. fester Substanz in 100 CC. des Kleisters:

$[\alpha]j = 207 \cdot 3°$ und nach halbstündigem Kochen
$[\alpha]j = 219 \cdot 5°$ (Differenz 12·2).

Wasser leicht unterworfen ist. Ob dieser Körper nicht etwa mechanisch festgehaltenes Erythrodextrin sei, vermag ich vorläufig nicht zu entscheiden. Reibt man anhaltend eine grössere Menge der Körner mit gestossenem Glase, so kann man durch wiederholte Behandlung mit kaltem Wasser — wobei eine Zersetzung oder Umsetzung ganz ausgeschlossen erscheint — den sich rothfärbenden Bestandtheil nicht entfernen, vielmehr färbt sich auf Jodzusatz der Rückstand immer mehr und mehr roth, während das Rotationsvermögen fast ungeändert bleibt.

So fand ich bei V für die ursprüngliche Substanz

$$[\alpha]j = 193 \cdot 2°$$

für das gewaschene Product

$$[\alpha]j = 192 \cdot 4°.$$

Dieses Verhalten gegen polarisirtes Licht spricht dafür, dass sowohl die intact gebliebene Granulose als auch das sich mit Jod rothfärbende Product bei obiger Behandlung in gleichem Masse aus den Körnern entfernt würde.

Lässt man hingegen, wie bereits oben erwähnt wurde, den „Rest" längere Zeit mit Wasser in Berührung, so tritt eine rasche Veränderung desselben ein; die Körner färben sich mit Jod nur mehr braungelb oder röthlich und reduciren stark die Fehling'sche Lösung.

Da ich die Untersuchung dieser Substanz nicht als beendet betrachte, dieselbe vielmehr einem vergleichenden Studium unterziehen werde, so will ich vorläufig nur darauf hinweisen, dass der von mir dargestellte „Rest" unter gewissen Verhältnissen bei längerer Berührung mit Wasser vielleicht eine ähnliche Modification erleidet, wie unverletzte Stärkekörner beim Behandeln mit Speichelpepsin, Diastase und verdünnten Säuren.

Über einige gemischte Äther des Resorcins.

Von **Gustav Spitz.**

(Aus dem Laboratorium des Prof. Dr. J. Habermann an der k. k. techn. Hochschule in Brünn.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 17. Juli 1884.)

In ähnlicher Weise, wie die gemischten Äther des Hydrochinons, lassen sich auch die isomeren Verbindungen des Resorcins darstellen und bietet deren Gewinnung und Reindarstellung bis auf die des Methyl-Isoamyläthers, gerade wie bei den Hydrochinonverbindungen, keine besonderen Schwierigkeiten, so dass es wohl überflüssig erscheint, im Allgemeinen näher darauf einzugehen und es genügen wird, anzuführen, dass das nach den Angaben von J. Habermann (Sitzb. d. W. Akad. 74. Bd., Abth. II, pag. 490) bereitete Monomethylresorcin mit dem betreffenden alkylschwefelsauren Kali und Ätzkali in dem Molekülverhältniss von 1 : 1 : 1 gemischt, im zugeschmolzenen Rohre auf 160°—170° C. erhitzt, der Röhreninhalt nach dem Erkalten in Wasser gelöst, mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert, der gemischte Äther mit Wasserdämpfen übergetrieben und durch Wiederholung der Operation gereinigt wird, etc., sowie, die etwa gemachten besonderen Wahrnehmungen an dem betreffenden Orte hervorzuheben.

Bezüglich der Eigenschaften lässt sich im Allgemeinen sagen, dass die von mir bisher dargestellten Methyl-Alkyl-Resorcinäther durchaus farblose, ölige Flüssigkeiten sind, die sich an der Luft bei längerem Stehen gelb färben, im Wasser unlöslich oder doch sehr schwer löslich sind und sich mit Alkohol, Äther, Eisessig, Benzol, Chloroform etc. fast in jedem Verhältnisse mischen.

Aus der alkoholischen und essigsaueren Lösung werden sie beim Verdünnen mit Wasser emulsionsartig abgeschieden, und zwar muss der Wasserzusatz beim Alkohol umso grösser sein, je höher der Kohlenstoffgehalt ist, während bei der Essigsäure das

gerade Entgegengesetzte stattfindet. Sie sind, mit Ausnahme des Methyl-Isoamyläthers, schwerer als das Wasser und von eigenthümlichem, im verdünnten Zustande durchaus angenehmen Geruche. Alle sind mit Wasserdämpfen flüchtig, besitzen einen erheblich niedrigeren Siedepunkt, als das Resorcin, und lassen sich ohne Zersetzung destilliren. Der Siedepunkt steigt mit dem Kohlenstoffgehalt der Alkoholradicale.

Methyläthylresorcin.

Die farblose Flüssigkeit besitzt einen angenehmen, an gährende Erdbeeren erinnernden Geruch und siedet bei 216° C. (uncorr.). Die alkoholische Lösung wird bereits durch geringen Wasserzusatz getrübt; die Lösung in Eisessig lässt den Äther erst bei einer Verdünnung mit Wasser auf das zehnfache Volumen fallen, löst ihn indessen auch jetzt noch beim Erwärmen auf.

Die Analyse lieferte folgendes Resultat:

0·248 Grm. Substanz gaben 0·6437 Grm. Kohlendioxyd und 0·179 Grm Wasser.

	Gefunden	Berechnet für $C_6H_4\begin{matrix}OCH_3\\OC_2H_5\end{matrix}$
Kohlenstoff.....	70·79%	71·05%
Wasserstoff	8·02	7·88.

Methylpropylresorcin

bildet eine der früheren ähnlich riechende Flüssigkeit, die bei 226° siedet. Aus der Eisessiglösung scheidet sie sich bereits bei einer Verdünnung mit Wasser auf das doppelte Volumen aus, und ist in einer 15percentigen Essigsäure auch beim Kochen nicht mehr löslich.

Die Analyse der bei 226° übergegangenen Fraction ergab folgendes Resultat:

0·2402 Grm. Substanz gaben 0·636 Grm Kohlensäureanhydrid und 0·184 Grm. Wasser.

	Gefunden	Berechnet für $C_6H_4\begin{matrix}OCH_3\\OC_3H_7\end{matrix}$
Kohlenstoff.....	72·19%	72·28%
Wasserstoff	8·49	8·43.

Methylisobuthylresorcin.

Die Eigenschaften dieses Äthers zeigen viel Ähnlichkeit mit jenen des vorstehend beschriebenen; doch ist das Methylisobutylresorcin in verdünnter Essigsäure noch schwerer löslich als jener und liegt sein Siedepunkt bei 234° C. (uncorr.).

Die Analyse ergab folgendes Resultat:

0·2352 Grm. Substanz gaben 0·6297 Grm. Kohlendioxyd und 0·1805 Grm. Wasser.

	Gefunden	Berechnet für $C_6H_4 \begin{matrix} OCH_3 \\ OC_4H_9 \end{matrix}$
Kohlenstoff.....	73·03%	73·33%
Wasserstoff	8·53	8·88.

Methylisoamylresorcin.

Es ist mir nicht gelungen, diesen Körper rein darzustellen. Bei der Destillation des Röhreninhaltes mit schwefelsäurehaltigem Wasser ging ein Gemenge des Äthers mit Amylalkohol über. Bei der fractionirten Destillation dieses Gemenges erhielt ich bei einer constanten Siedetemperatur von 236°—237° eine Flüssigkeit, die in Bezug auf ihre Eigenschaften, insbesondere ihrer noch leichteren Löslichkeit in verdünntem Alkohol und ihrer schwereren Löslichkeit in verdünnter Essigsäure, unfraglich den, durch sich bei der Destillation bildende Zersetzungsproducte verunreinigten Methyl-Isoamyläther darstellt. Die wiederholte Analyse ergab indessen keine gut stimmenden Resultate.

Zur Kenntniss des Dichloräthers.

Von Dr. **Konrad Natterer.**

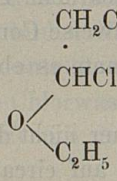
(Aus dem k. k. Universitätslaboratorium des Prof A. Lieben.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 17. Juli 1884.)

Im Folgenden bringe ich eine Reihe von Versuchen, die zum Theil mit meiner in den letzten Jahren vorgenommenen Untersuchung des Monochloraldehyds und seiner Derivate im Zusammenhange stehen.

Verhalten des Dichloräthers beim Erhitzen.

Dem beim Einleiten von Chlor in Äther entstehenden Dichloräther kommt nach den Arbeiten von Lieben, Abeljanz und O. Jacobsen die Constitutionsformel



zu.

Darnach lässt sich dieser Dichloräther als die Äthylchloridverbindung des Monochloraldehyds auffassen und liegt die Möglichkeit vor, dass bei hoher Temperatur Zerfall in diese beiden Componenten eintritt.

Als Dichloräther in einer zugeschmolzenen Glasröhre durch zehn Stunden auf circa 180° erhitzt worden war, fanden sich bloss Äthylchlorid (beiläufig das Volum des angewandten Dichloräthers einnehmend) und schwarze, pechartige Massen vor. — Da ich schon wiederholt beobachtet hatte, dass Monochloraldehyd, das ja hier neben Äthylchlorid entstehen sollte, in Dampfform gegen Hitze viel beständiger ist denn als Flüssigkeit, leitete ich den Dampf von 60 Grm. Dichloräther im Laufe von drei Stunden durch ein auf circa 200° erhitztes, mit Bimsstein-

stücken gefülltes Glasrohr, das auf der anderen Seite mit Kühler und Vorlage verbunden war. Hierbei entwich kein Äthylchlorid aus dem Apparat, im erhitzten Rohr schied sich nichts ab und das Destillat war unveränderter Dichloräther.

Der Dichloräther erleidet also beim Erhitzen seines Dampfes auf circa 200° keine sichtbare Veränderung. Gleichwohl könnte man daran denken, dass bei dieser Temperatur der Dampf des Dichloräthers dissociirt ist in Monochloraldehyd und Äthylchlorid, und dass sich dann beim Erkalten diese beiden Körper wieder vereinigen. — Dass dies nicht der Fall ist, ergibt sich daraus, dass sich Monochloraldehyd mit Äthylchlorid nicht zu vereinen vermag.

Weder bei mehrwöchentlichem Stehenlassen einer in molecularem Verhältniss gemachten Mischung von Monochloraldehyd und flüssigem Chloräthyl noch bei 24stündigem Erhitzen auf 100°, noch endlich beim Durchleiten des Gemenges der Dämpfe von Monochloraldehyd und Äthylchlorid durch ein auf circa 240° erhitztes, mit Bimssteinstücken gefülltes Glasrohr wurde Bildung von Dichloräther beobachtet. Das Äthylchlorid blieb immer intact; das Monochloraldehyd hatte bloss beim Erhitzen seiner Äthylchloridlösung auf 100° durch theilweise Condensation eine geringe Veränderung erlitten, sonst konnte es ebenfalls unverändert zurückgewonnen werden.

Da also der Dichloräther nicht dissociirt, kann beim obigen Versuch (Erhitzen im Rohr auf circa 180°) die Hitze allein die totale Veränderung des Dichloräthers nicht bewirkt haben. Es muss hierbei der Dichloräther als solcher in Reaction getreten sein. Am nächsten liegt anzunehmen, dass Chlorwasserstoff oder Wasser, deren spurenweises Vorhandensein im Dichloräther nicht zu vermeiden ist, Anlass gegeben hat zur vollständigen Verharzung des Dichloräthers und zur Bildung des Chloräthyls.

Chlorwasserstoff wirkt auf Dichloräther nicht ein. Denn man kann durch (am Rückflusskühler) kochenden Dichloräther (Siedepunkt 145°) stundenlang Chlorwasserstoff leiten, ohne dass sich Äthylchlorid entwickelt, und ohne dass der Dichloräther eine ärgere Zersetzung erleidet, als beim Kochen für sich.

Dass Wasser sehr energisch auf Dichloräther einwirkt, ist bekannt. Es entstehen dabei Chlorwasserstoff, Alkohol und Monochloraldehyd, welch' letzterer jedoch weitere Reactionen eingeht.

Bei dem in Rede stehenden Erhitzungsversuch konnte eine Spur Wasser den ganzen Dichloräther in Äthylchlorid und harzige Massen verwandeln. Nachdem nämlich diese Spur Wasser in dem eben gesagten Sinne reagirt hatte, mussten bei der herrschenden hohen Temperatur sofort neue Mengen von Wasser entstehen, indem einerseits Chlorwasserstoff und Alkohol sich in Äthylchlorid und Wasser umsetzen und andererseits das Monochloraldehyd condensirt wird, wobei sich ebenfalls Wasser bildet.

Die Thatsache, dass sich der Dampf von Dichloräther durch ein auf 200° erhitztes Rohr leiten lässt, ohne eine Veränderung zu erleiden, deutet darauf hin, dass beim Destilliren eines eine Spur Wasser enthaltenden Dichloräthers reiner (wasserfreier) Dichloräther als Dampf weggeht. Damit stimmt überein, dass der Dichloräther beim Kochen am Rückflusskühler und beim Destilliren in ganz gleichem Grade eine geringfügige Zersetzung erleidet. Würde beim Destilliren das schon vorhandene oder sich bildende Wasser überdestilliren, so dürfte sich der im Rückstand bleibende, weiter kochende Dichloräther nicht mehr zersetzen.

Wird der Dampf des Dichloräthers durch ein schwach glühendes Glasrohr geleitet, so findet weitgehende Zersetzung statt. Im glühenden Rohre bilden sich kohlige Massen, das geringe pechartige Destillat enthält etwas Wasser, und es entweichen grosse Mengen von Chlorwasserstoff und von einem (nach dem Waschen mit Wasser) mit leuchtender, blau gesäumter Flamme brennenden Gase.

Es wurde noch auf eine andere Art versucht, vom Dichloräther direct zum Monochloraldehyd zu gelangen, nämlich durch Erhitzen von Dichloräther mit oxalsaurem Natrium. Ich erwartete folgende Reaction:

$$2\cdot CH(CH_2Cl)(OC_2H_5) + \cdot(CO.ONa)_2 = 2NaCl + \cdot(CO.OC_2H_5)_2 + 2\cdot CH_2Cl.CHO$$

15 Grm. Dichloräther (2 Moleküle) wurden mit 7 Grm. Natriumoxalat (1 Molekül) vier Stunden am Rückflusskühler auf 110—120° erhitzt, wobei ein schwacher Strom von Chlorwasserstoff wegging. Das Product war dunkel gefärbt und hatte Aldehyd-

geruch; es wurde aus dem Ölbade so lange destillirt, bis die siedende Flüssigkeit zu schäumen und zu stossen anfing. Im Rückstand blieb eine dickliche schwarze Flüssigkeit mit Chlornatrium. Das Destillat wurde ausfractionirt, wobei Monochloraldehyd (dessen Disulfitverbindung dargestellt wurde), Dichloräther und Monochloracetal erhalten wurden. — Sowohl das entstandene Monochloracetal, als auch die ClH-Entwickelung beweisen, dass die Reaction nicht bloss in der erwarteten Weise verläuft.

Überführung des Monochloraldehyds in Dichloräther und in Monochloracetal.

Die in diesem Abschnitte zu beschreibenden Umwandlungen des Monochloraldehyds wurden durchgeführt mit Hilfe seiner Alkoholverbindung.

Alkoholat des Monochloraldehyds. Nachdem ich mich überzeugt hatte, dass sich Monochloraldehyd mit Äthylalkohol unter starker Erwärmung und Verdickung vereinigt, trachtete ich zunächst darnach, zu erfahren, ob bei dieser Vereinigung je ein Molecül Monochloraldehyd sich mit einem ganzen oder mit einem halben Molekül Alkohol verbindet; im letzteren Falle würde ein dem Hydrat des Monochloraldehyds $C_2H_4OCl + {}^1/_2H_2O$ entsprechendes Alkoholat entstehen.

Bringt man diesen beiden Molekularverhältnissen entsprechend in zwei Röhrchen Monochloraldehyd mit Alkohol zusammen, so erhält man zwei ziemlich gleich dickliche Flüssigkeiten, die auch bei langem Abkühlen mit Eis und Kochsalz nicht erstarren. Ebenso wenig wie durch Krystallisation konnte durch Destillation festgestellt werden, in welchem von den beiden Röhrchen ein einheitlicher Körper vorhanden war; bei Kochtemperatur geht nämlich, wie sich gleich zeigen wird, das Alkoholat des Monochloraldehyds sehr rasch in Monochloracetal über.

Ich habe auch versucht, durch eine, wenn auch sehr rohe Beobachtung der thermischen Erscheinungen bei der Vereinigung von Monochloraldehyd und Alkohol die Frage nach der Zusammensetzung des Alkoholats zu beantworten.

In ein Kölbchen wurden 5 Grm. Alkohol (${}^1/_2$ Molekül) gebracht und dazu unter Kühlung mit Eis und Kochsalz und unter

stetem Umschütteln 17 Grm. reinen, wasserfreien Monochloraldehyds (1 Molekül) tropfen gelassen. Dann wurde das Kölbchen auf Zimmertemperatur (22°) gebracht und in die dickliche Flüssigkeit ein Thermometer eingesenkt. In diese Flüssigkeit, die also zusammengesetzt war nach dem Verhältnisse $1C_2H_3OCl : {}^1/_2C_2H_6O$ und die vielleicht das diesem Verhältnisse analoge Alkoholat des Monochloraldehyds darstellte, wurde nun die dem zweiten halben Alkoholmolekül entsprechende Menge Alkohol (5 Grm.) in zwei Partien zugegeben. Unter raschem Umschütteln wurden zuerst nur 2·5 Grm. Alkohol dazu gegossen, wobei Temperaturerhöhung um 9° stattfand, jedoch die Consistenz der Flüssigkeit sich nicht merklich änderte. Wieder auf Zimmertemperatur erkalten gelassen und die zweiten 2·5 Grm. Alkohol zugesetzt, wobei die Temperatur um 5·5° stieg und die Flüssigkeit wiederum weder dicker noch dünner wurde. — Ein kleiner Theil (circa 6 Cc.) der so erhaltenen Mischung (1 Molekül C_2H_3OCl : 1 Molekül C_2H_6O) wurde mit ${}^1/_4$ Volumen Alkohol versetzt; die Temperatur erhöhte sich um 5° und die erhaltene Flüssigkeit war viel dünner; bei abermaligem Zusatz von ${}^1/_4$ Volumen Alkohol Temperaturerhöhung um 2°.

Es erwärmt sich also eine nach dem Verhältnisse 1 Molekül C_2H_3OCl : ${}^1/_2$ Molekül C_2H_6O dargestellte Mischung beim Zusatz von ${}^1/_2$ Molekül Alkohol sehr stark, was beweist, dass die Affinität des Monochloraldehyds zu Alkohol durch die dem genannten Verhältnisse entsprechende Alkoholmenge nicht befriedigt war. Es kann also nicht sein, dass sich das Monochloraldehyd bloss in dem Verhältnisse $C_2H_3OCl : {}^1/_2 C_2H_6O$ zu einem Alkoholat zu vereinigen vermag. Aber auch nach dem anderen möglichen Verhältnisse (Molekül zu Molekül) kann die Vereinigung nicht glattweg erfolgen. Es dürfte sich ja sonst wohl eine nach diesem Verhältnisse dargestellte Mischung bei weiterem Zusatz von Alkohol nicht mehr erwärmen. Hiernach und in Überlegung des Umstandes, dass die in den beiden Verhältnissen dargestellten Mischungen gleich dick sind, und dass keine von ihnen erstarrt (für das zweite Alhoholat wäre nach Analogie mit den Chloralalkoholaten Krystallisationsfähigkeit zu erwarten), halte ich es für wahrscheinlich, dass sich Monochloraldehyd mit Alkohol in beiden möglichen Verhältnissen zu vereinigen vermag, und dass

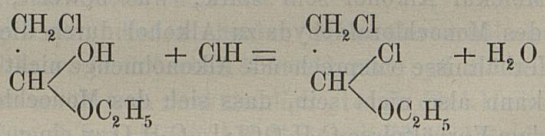
bei dem obigen Versuche zuerst das Halbalkoholat (1 Molekül C_2H_3OCl: $^1/_2$ Molekül C_2H_6O) entstanden ist, das sich dann beim weiteren Zusatz von Alkohol in das zweite Alkoholat (1 Molekül C_2H_3OCl : 1 Molekül C_2H_6O) umsetzte, von welcher Umsetzung jedoch a priori zu erwarten ist, dass sie unter den gegebenen Bedingungen nur theilweise erfolgt, indem zu ihrem vollständigen Eintreten entweder lange Zeit oder Erwärmung oder Zusatz eines Überschusses von Alkohol nothwendig sein dürfte.

Das beim obigen Versuche nach dem Verhältnisse

$$C_2H_3OCl : C_2H_6O$$

dargestellte Gemenge besass den scharfen Geruch von Monochloraldehyd. Als circa 5 Cc. davon mit dem halben Volumen Wasser geschüttelt wurden, fand geringe Temperaturerhöhung (um 2°) statt, und es löste sich bei kurzem Schütteln nur wenig. Als jedoch mehr Wasser (circa zwei Volumina) zugegeben wurde und lange Zeit geschüttelt wurde, löste sich Alles bis auf einige Tröpfchen (von Monochloracetal). Diese leichte, aber langsame Löslichkeit in Wasser erinnert sehr an das analoge Verhalten des Chloralalkoholates.

Umwandlung in Dichloräther. Aus dem Alkoholat des Monochloraldehyds kann bei der Einwirkung von Chlorwasserstoff nach folgender Gleichung Dichloräther entstehen:



Um eine Reaction des dabei sich bildenden Wassers auf den Dichloräther hintanzuhalten, war nur nothwendig für einen grossen Uberschuss von Chlorwasserstoff zu sorgen; denn, wie ich gefunden, wirkt concentrirte Salzsäure auf Dichloräther (bei mittlerer Temperatur) nicht ein.

In die Hauptmenge des obigen Gemenges von Monochloraldehyd und Alkohol, das zum grössten Theil aus der Verbindung $C_2H_4OCl + C_2H_6O$ bestehen sollte, wurde ein rascher Strom von Chlorwasserstoffgas eingeleitet; es trat Absorption des letzteren und Erwärmung ein. Unter Kühlung mit kaltem Wasser wurde mit dem Einleiten von ClH fortgefahren, wobei

sich in der so behandelten Flüssigkeit zwei Schichten bildeten und nach circa einer Stunde der ClH unvermindert hindurchstrich. Nach einer weiteren halben Stunde wurde das Einleiten beendigt, die im Kölbchen abgeschiedene wässerige, respective salzsaure (untere) Schicht abgezogen; dieselbe wog 4·3 Grm. und enthielt, da eine bei 15° gesättigte Salzsäure zu circa 40% aus ClH besteht, ungefähr 2·5 Grm. Wasser, statt 2·2 Grm. (nach der Menge des entsandenen Dichloräthers). Durch die obere Schicht wurde zur Verdrängung des absorbirten Chlorwasserstoffes Kohlensäure geleitet; hiernach wog sie 17·5 Grm. Bei der Destillation ging beinahe Alles von 140°—145°, der Kochtemperatur des Dichloräthers über. Auch dem Geruch nach, sowie nach dem Verhalten gegen Wasser (Erwärmung, Abgabe von ClH, theilweise Lösung) und gegen Barytwasser (siehe unten) erwies sich die erhaltene Flüssigkeit (obere Schicht) als Dichloräther.

Umwandlung in Monochloracetal. Eine Lösung von Monochloraldehyd in Alkohol (in beliebigem Verhältnisse) setzt sich bei längerem Stehen bei gewöhnlicher Temperatur in Monochloracetal um, nach der Gleichung:

$$\begin{array}{l} CH_2Cl \\ \cdot \\ CHO \end{array} + 2 \cdot \begin{array}{l} CH_3 \\ | \\ CH_2 \cdot OH \end{array} = \begin{array}{l} CH_2Cl \\ \cdot \\ CH \end{array} \begin{array}{l} OC_2H_5 \\ \diagdown \\ OC_2H_5 \end{array} + H_2O$$

Die Geschwindigkeit und der Grad der Vollständigkeit dieser Umsetzung hängen von den Mengenverhältnissen ab; Gegenwart von etwas $ZnCl_2$ oder $CaCl_2$ beschleunigt sehr die Reaction.

Bei höherer Temperatur verläuft die Reaction sehr rasch doch ist auch dann wegen des dabei auftretenden Wassers zur vollständigen Umwandlung von Monochloraldehyd in Monochloracetal ein grosser Überschuss von Alkohol nothwendig.

Umwandlung des Monochloracetal in Dichloräther.

Monochloracetal geht bei der Behandlung mit Chlorwasserstoff in Dichloräther über nach dem Schema:

$$\begin{array}{l} CH_2Cl \\ \cdot \\ CH \end{array} \begin{array}{l} OC_2H_5 \\ \diagdown \\ OC_2H_5 \end{array} + ClH = \begin{array}{l} CH_2Cl \\ \cdot \\ CH \end{array} \begin{array}{l} Cl \\ \diagdown \\ OC_2H_5 \end{array} + C_2H_5 \cdot OH$$

Die Reaction verläuft jedoch bei Weitem nicht so glatt, wie die oben beschriebene Einwirkung von ClH auf das Monochloraldehydalkoholat, bei der ebenfalls Dichloräther entsteht; sie erfolgt, zumal bei gewöhnlicher Temperatur nur langsam und nie vollständig (ein Theil des Monochloracetal bleibt immer unverändert).

Bei 24stündigem Durchleiten von ClH durch kaltgehaltenes Monochloracetal bildet sich Dichloräther, der grösste Theil des Monochloracetals erleidet aber gar keine Veränderung.

Nun wurde der Chlorwasserstoff bei circa 100° einwirken gelassen, und zwar in der Art, dass der entstehende Alkohol gleich entfernt wurde (Alkohol gibt ja mit Dichloräther wieder Monochloracetal).

50 Grm. Monochloracetal wurden in einen Kolben gebracht, der einerseits mit dem ClH-Entwickelungsapparat, anderseits mit einem nach abwärts gekehrten Kühler und einer Vorlage in Verbindung stand. Das Monochloracetal wurde durch eine Stunde mit Chlorwasserstoff gesättigt, wobei Temperaturerhöhung um circa 20° eintrat. Dann wurde der Kolben unter fortwährendem Einleiten von ClH im Ölbade auf 100—110° erhitzt. Als nichts mehr überdestillirte und kein ClH mehr absorbirt wurde, was nach 24 Stunden der Fall war, wurde durch einen Kohlsäurestrom der ClH aus der im Kolben befindlichen Flüssigkeit verdrängt.

Das in der Vorlage angesammelte Destillat (12 Grm.) enthielt neben wenig ClH und Chloräthyl circa 5 Grm. Alkohol und etwas Dichloräther und Monochloracetal.

Der Kolbeninhalt (46 Grm.) wurde wiederholt mit Dephlegmator destillirt, ohne dass eine scharfe Trennung der Producte erreicht wurde; zuletzt waren folgende Fractionen vorhanden: circa 4 Grm. von 130—140°, 10 Grm. von 140—145°, 12 Grm. von 145—152°, 10 Grm. von 152—160°.

Schon aus den Siedepunkten, noch mehr aber aus dem Verhalten gegen Kalilauge konnte man entnehmen, dass die aufgezählten Fractionen Gemenge von Dichloräther und Monochloracetal sind (Siedepunkt des Dichloräthers circa 145°, Siedepunkt des Monochloracetals 156·8°).

Die Fraction 140—145° wurde eingehender untersucht.

I. 0·2767 Grm. davon, mit Kupferoxyd bei vorgelegtem Silber verbrannt, lieferten 0·4083 Grm. CO_2 und 0·1688 Grm. H_2O.

II. 0·2644 Grm. gaben nach dem Glühen mit Kalk 0·3958 Grm. AgCl.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für	
	I	II	$C_4H_8OCl_2$	$C_6H_{13}O_2Cl$
Kohlenstoff	40·25	—	33·57	47·21
Wasserstoff	6·79	—	5·59	8·52
Chlor	—	37·02	49·65	23·28

Die gefundenen Zahlen liegen also ungefähr in der Mitte zwischen den Percentzahlen des Dichloräthers und denen des Monochloracetal.

Darnach bestand die Fraction 140—145° aus beiläufig gleichen Theilen Dichloräther und Monochloracetal. Hiermit stimmt auch das Folgende überein:

Beim Kochen mit concentrirter Kalilauge wurde der Dichloräther zerstört, während das Monochloracetal, circa die Hälfte ausmachend, unverändert blieb.

Bei der Behandlung mit Natriumalkoholat, wurde der Dichloräther in Monochloracetal umgewandelt und so aus dem früheren Gemisch beiläufig die gleiche Gewichtsmenge an reinem Monochloracetal erhalten.

Einwirkung von Barytwasser auf Dichloräther.

Dichloräther löst sich in verdünnten Alkalien leicht und vollständig, indem er eine totale, weitgehende Veränderung erleidet. Zur Untersuchung wurde statt der eigentlichen Alkalien Barytwasser verwendet, weil sich das Chlorbaryum relativ leicht entfernen und quantitativ bestimmen lässt.

Bei der Einwirkung von Barytwasser auf Dichloräther könnte nach der Gleichung:

$$O\begin{cases}CH_2Cl \\ CHCl \\ C_2H_5\end{cases} + Ba(OH)_2 = BaCl_2 + C_2H_5.OH + \begin{matrix}CH_2.OH \\ CHO\end{matrix}$$

(vielleicht unter vorübergehender Bildung von Monochloraldehyd) Oxyaldehyd[1] entstehen, doch war von vornherein eine weiter gehende Wirkung des Ätzbaryts auf den Oxyaldehyd zu befürchten.

Was das Auftreten von Äthylalkohol betrifft, so verläuft die Reaction wirklich nach obiger Gleichung. Auch das ganze Chlor geht heraus. Überdies aber entsteht eine organische Säure und zwar zum Theil schon beim Zusammenbringen von Dichloräther mit (überschüssigem) Barytwasser, noch mehr beim Stehenlassen der erhaltenen alkalischen Lösung.

Zu einer Lösung von 280 Grm. krystallisirtem Ätzbaryt, in 7 Liter Wasser wurden unter stetem Umschütteln nach und nach 100 Grm. Dichloräther (mit Eis gekühlt) gebracht; hierbei ging der Dichloräther sehr rasch in Lösung und die Flüssigkeit färbte sich anfangs gelb, dann roth.

Die so erhaltene, stark alkalische Lösung wurde mit Schwefelsäure schwach angesäuert, wobei die Rothfärbung verschwand, von $BaSO_4$ abfiltrirt und auf ein kleines Volum (circa 1 Liter) eindestillirt.

Das erste Drittel des Destillates wurde zur Hälfte destillirt, am erhaltenen Destillat der Vorgang wiederholt u. s. w., bis das letzte Destillat nur mehr circa 200 Cc. fasste; dieses wurde dann mit Pottasche gesättigt, wobei sich eine bedeutende alkoholische Schicht abschied, die abgehoben wurde. Nachdem noch aus der Pottascheschicht, durch Destillation und neuerliches Eintragen von K_2CO_3 ins Destillat etwas Alkohol abgeschieden worden war,

---

[1] Die Darstellung des Oxyaldehyds wurde auch am Monochloraldehyd selber versucht. Bei mehrtägigem Erhitzen einer Lösung von Monochloraldehydhydrat in 30 Theilen Wasser auf 90°, bildete sich nur sehr wenig ClH und blieb fast das ganze Monochloraldehydhydrat unverändert. Bei dreistündigem Kochen einer eben solchen Lösung mit $BaCO_3$ ging fast das ganze Chlor heraus (4 Grm. Monochloraldehydhydrat lieferten 3·6 Grm. $BaCl_2$ statt 4·74) und es entstand neben wenig eines chlorhältigen Öles ein mit Wasserdampf nicht flüchtiger syrupartiger Körper, der im Vacuum über Schwefelsäure zuerst gummiartig wurde und dann amorph eintrocknete und der, in kaltem Alkohol sehr schwer löslich, sich in Wasser leicht auflöste. Seine wässerige Lösung reducirte ammonialkalische Silberlösung und Fehling'sche Lösung; mit Fuchsin-Schwefligsäure gab sie keine Rothfärbung. Für den Oxyaldehyd sind doch wohl andere äussere Eigenschaften zu erwarten.

wurden die vereinigten alkoholischen Schichten mit Pottasche getrocknet und destillirt. Alles ging über von 78°—80°; darnach, sowie nach den sonstigen Eigenschaften der destillirten Flüssigkeit, lag Alkohol vor; die Menge desselben betrug 31 Grm., während die angewandten 100 Grm. Dichloräther bei glatter Abspaltung der Äthylgruppe nur wenig mehr (32·2 Grm.) geben sollten. Sonst war nichts mit Wasserdampf Flüchtiges entstanden.

Dem braunen, caramelartig riechenden Rückstand der Destillation konnte durch Schütteln mit Äther so gut wie nichts entzogen werden. Es blieben also (bis auf den Alkohol) alle entstandenen Producte in einer wässerigen Flüssigkeit beisammen. Durch diese ungünstigen Löslichkeitsverhältnisse und durch die sonstigen Eigenschaften dieser Producte wurde denn auch, wie sich unten zeigen wird, ihr genaueres Studium unmöglich gemacht.

Dass bei der Einwirkung von Barytwasser auf Dichloräther aus dem letzteren das ganze Chlor herausgeht, wurde auf verschiedene Arten bewiesen.

In obiger Weise wurden 50 Grm. Dichloräther in Barytwasser gelöst. —Ein kleiner Theil der erhaltenen Lösung wurde mit Salzsäure genau neutralisirt und dann am Rückflusskühler 10 Stunden gekocht, wobei sich nur Spuren von Säure (Salzsäure?) bildeten.— Ein anderer, bestimmter Theil wurde mit Salpetersäure angesäuert und mit Silbernitrat gefällt; das Gewicht des so erhaltenen Chlorsilbers entsprach beiläufig der im angewandten, nicht ganz reinen Dichloräther enthaltenen Chlormenge. — Ein anderer, mit dem vorigen gleich grosser Theil der alkalischen Dichlorätherlösung wurde durch Einleiten von Kohlendioxyd und durch Aufkochen vom Barythydrat befreit, dann eingedampft, der getrocknete Abdampfungsrückstand mit Kalk geglüht und in üblicher Weise das Chlor bestimmt. Die so erhaltene Menge AgCl war genau gleich der durch directe Fällung erhaltenen. — Die Hauptmenge der obigen Lösung wurde nach zwei Tagen mit Schwefelsäure genau neutralisirt, vom $BaSO_4$ abfiltrirt und im Vacuum auf ein kleines Volum (circa 100 Cc.) eindestillirt. Der so erhaltene Destillationsrückstand wurde in einer Schale über Schwefelsäure gestellt; daselbst bildeten sich in reichlicher Menge kleine, tafelförmige Krystalle, die durch Absaugen von der Mutterlauge befreit und

durch Liegenlassen an der Luft, getrocknet wurden. Diese Krystalle waren fast reines Chlorbaryum und enthielten nur sehr wenig eines organischen Baryumsalzes; ihr Gewicht entsprach annähernd drei Viertel des im Dichloräther enthaltenen Chlors. Die dickliche Mutterlauge dieser Krystalle trocknete bei mehrmonatlichem Stehen an der Luft nur zu einer dicken, zähen Masse ein; im Vacuum über Schwefelsäure erstarrte die letztere vollständig und zwar amorph. Diese amorphe Masse enthielt nach dem Chlorgehalt das noch fehlende Viertheil Chlorbaryum und (vielleicht lose damit verbunden) bedeutende Mengen von organischem Baryumsalz und von neutralen organischen Körpern.

Die Bildung von organischer Säure ist wahrscheinlich bedingt durch eine gleichzeitig oxydirende und reducirende Wirkung des Barythydrats auf einen aldehydartigen Körper.

Beim Zusammenbringen des Dichloräthers mit Barytwasser entsteht relativ wenig organische Säure; beim Stehenlassen der alkalischen Flüssigkeit vermehrt sich die Menge derselben sehr bedeutend, und zwar am schnellsten in den ersten Stunden; später verlangsamt sich die Reaction immer mehr und mehr, ohne ein Ende zu erreichen; wenigstens wurde auch nach wochenlangem Stehen eine fortdauernde geringe Abnahme der Menge des freien Alkali wahrgenommen. Beim Kochen der alkalischen Flüssigkeit geht die Säurebildung viel rascher vor sich, doch wurde auch hier kein Stillstand der Reaction erzielt. Als eine in obiger Weise bereitete (sehr verdünnte) Lösung von Dichloräther in Barytwasser, die fünf Tage bei gewöhnlicher Temperatur gestanden, drei Stunden am Rückflusskühler gekocht wurde, wurde durch dabei entstandene organische Säure beiläufig ebenso viel Alkali gebunden, als bei weiterem 14-tägigem Stehen der nicht gekochten Flüssigkeit bei gewöhnlicher Temperatur geschehen wäre. Bei sechsstündigem Kochen eines anderen Theiles der obigen Flüssigkeit wurde noch etwas mehr organische Säure gebildet. Beim letzten Versuch wurde nach dem sechsstündigen Kochen das Barythydrat, durch Kohlensäure entfernt und dann Chlor und Baryum bestimmt; die gefundenen Gewichtsmengen standen zu einander im Verhältnisse $Cl : Ba = 2 : 1{\cdot}21$. Dieses Verhältniss drückt also das erzielte Maximum an organischer Säure aus, im Vergleich zu dem (als $BaCl_2$) vorhandenen Chlor. Bleibt eine

frisch bereitete alkalische Lösung von Dichloräther in Barytwasser bei Zimmertemperatur stehen, so hat sich nach zwei Tagen beiläufig halb so viel organische Säure gebildet, als diesem Maximum entspricht.

Was die entstandenen organischen Körper selbst betrifft, so wurde ihre Untersuchung in verschiedenen Phasen der Reaction unternommen, führte aber zu keinem klaren Resultate, da immer nur amorphe, nicht flüchtige Substanzen zu erhalten waren. Ich will in Kürze einige der angestellten Versuche wiedergeben, da sich aus ihnen doch wenigstens Andeutungen über die Natur der vorliegenden Verbindungen ergeben.

50 Grm. Dichloräther wurden in der oben beschriebenen Weise in überschüssigem Barytwasser gelöst: nach zwei Tagen wurde mit Schwefelsäure genau neutralisirt und auf ein kleines Volum eingekocht; aus dem Rückstand (circa 400 Cc.) wurde zuerst durch Schwefelsäure das ganze Baryum, dann durch Kupferoxydul die Hauptmenge der Salzsäure entfernt; durch Schwefelwasserstoff von etwas gelöstem Kupfer befreit, mit Barytwasser genau neutralisirt, dann mit schwefelsaurem Silber die noch vorhandene geringe Menge Chlorbaryum nahezu vollständig entfernt; hierauf wurde die schwach gelb gefärbte Flüssigkeit noch weiter eingekocht und dann im Vacuum über Schwefelsäure eindunsten gelassen; es blieb ein dicker Syrup, der in dünnen Schichten schon nach einigen Tagen, bei grösserer Dicke erst nach einigen Monaten zu einer dem Gummi arabicum gleichenden Masse eintrocknete, ohne auch nur Spuren von Krystallisation zu zeigen. Die so erhaltene Masse enthielt, neben einer Spur Chlorbaryum 19% organisch gebundenes Baryum. Beim Verweilen an der Luft wurde die Substanz klebrig und fadenziehend. An Alkohol gab sie nichts ab. Bei Behandlung der wässerigen Lösung mit Kohlensäure entstand kein $BaCO_3$; die wässerige Lösung gab weder mit ammoniakalischer $CaCl_2$-Lösung, noch mit Bleizucker, noch mit Kupferacetat einen Niederschlag; mit Silbernitrat entstand ein reichlicher Niederschlag, der sich rasch schwärzte; mit Bleiessig flockiger, weisser Niederschlag. Das Verhalten zu Bleiessig wurde zu einer Trennung benützt; die wässerige Lösung des gummiähnlichen Körpers wurde mit überschüssigem Bleiessig versetzt. Der reichliche Niederschlag wurde in Wasser auf-

geschlemmt mit Schwefelwasserstoff zerlegt, von PbS abfiltrirt, Filtrat eingedampft; der syrupöse Rückstand in Wasser aufgenommen (stark saure Reaction), gab an Äther fast nichts ab und lieferte mil $CaCO_3$ neutralisirt, beim Wiedereindampfen eine braune, zähe, nichtzerfliessliche Masse. Das Filtrat des Bleiessigniederschlages mit H_2S behandelt, auf dem Wasserbade eingedampft, gab einen amorphen, zerfliesslichen Rückstand, der am kochenden Alkohol nur wenig eines geschmacklosen Syrups abgab, der Fehling'sche Lösung sehr stark reducirte.

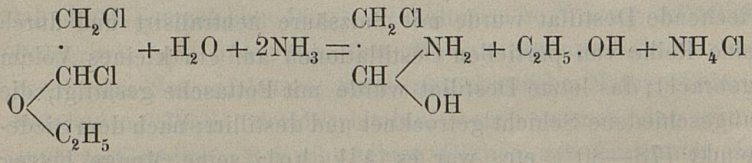
Ein anderes Mal wurde Dichloräther (50 Grm.) in Barytwasser gelöst, die alkalische Lösung fünf Tage stehen gelassen und dann sechs Stunden am Rückflusskühler gekocht (siehe oben); dann wurde mit CO_2 das überschüssige Barythydrat entfernt und auf ein kleines Volum eingekocht. Ein Theil der so erhaltenen Lösung wurde mit überschüssiger Schwefelsäure versetzt, dann sechs Mal mit dem gleichen Volum Äther ausgeschüttelt; die einzelnen Ausschüttelungen ergaben nur wenig und ziemlich gleich viel: neben Spuren einer flüchtigen Säure eine mit Wasserdampf schwer oder gar nicht flüchtige Säure (vielleicht Glycolsäure). Der andere Theil der neutralen Lösung wurde auf dem Wasserbade eingedampft, bis sich Krystalle (von Chlorbaryum) auszuscheiden begannen, dann ein Liter absoluten Alkohols zugegeben, damit drei Stunden am Rückflusskühler gekocht und heiss filtrirt; das alkoholische Filtrat wurde eindestillirt, wobei im Rückstand neben etwas Chlorbaryum nur äusserst wenig einer zu einer zähen Masse eintrocknenden organischen Substanz blieb.

Auch durch Reduction der bei der Einwirkung von Barytwasser auf Dichloräther (in verschiedenen Phasen) erhaltenen Producte (mittelst Natriumamalgam) kam man nicht zu fassbaren Körpern, ebenso wenig durch Erhitzen mit Eisessig. Als eine frisch bereitete Lösung von Dichloräther in Barytwasser nach der Neutralisation mit der vor Kurzem von E. Fischer zur Erkennung und Abscheidung von Aldehyden empfohlenen Lösung von Phenylhydrazin versetzt wurde, fiel nach einigen Secunden ein gelber, harziger Niederschlag heraus, dessen Menge sich durch Tage immerfort vermehrte.

Wahrscheinlich wird die Reaction von Barytwasser auf Dichloräther dadurch sehr complicirt, dass der dabei entstehende Aldehyd (Oxyaldehyd) ausser der Oxydation (und Reduction) durch das Barythydrat auch Condensation oder Polymerisation erleidet.

Einwirkung von wässerigem Ammoniak auf Dichloräther.

Nach dem, was über das Verhalten des Dichloräthers gegen Wasser bekannt ist, war zu erwarten, dass beim Zusammenbringen von Dichloräther mit wässerigem Ammoniak Monochloraldehyd entsteht, der sich dann mit Ammoniak additionell verbindet:



20 Grm. Dichloräther wurden nach und nach unter Umschütteln und Abkühlen in einen grossen Überschuss von mit dem gleichen Volum Wasser verdünnter Ammoniakflüssigkeit gegossen; hiebei löste sich der Dichloräther ziemlich rasch, unter Bildung von sehr viel Salmiak. Nach einstündigem Stehen wurde die so erhaltene Lösung mit Äther ausgeschüttelt.

Der ätherische Auszug wurde durch Destillation von der Hauptmenge des Äthers befreit, dann bei gewöhnlicher Temperatur eindunsten gelassen; es blieben circa 3 Grm. schön ausgebildeter, tafelförmiger Krystalle; diese Krystalle lösten sich ziemlich leicht in Äther (bis auf etwas Salmiak) und waren fast geruchlos. Wurde ihre wässerige Lösung mit Salzsäure versetzt und gelinde erwärmt, so trat äusserst stark der Geruch von Monochloraldehyd auf; bei nachträglichem Versetzen mit überschüssiger Kalilauge und Kochen färbte sich die Flüssigkeit roth und es trat der Geruch von Ammoniak, zugleich mit einem eigenthümlich basischen auf. Beim Erhitzen am Platinblech schmolzen die Krystalle, alsbald fand Schwärzung und Entwicklung von basisch und zugleich stechend riechenden Dämpfen statt, schliesslich trat starke Verkohlung ein. Wurde eine grössere Menge davon in einem offenen Kölbchen gegen 100° erhitzt, so erfolgte plötzlich

unter starker Erhitzung Ausstossen von weissen Dämpfen und totale Verkohlung. Beim Stehen an der Luft färbten sich die Krystalle braun und nahmen einen Geruch an, der an auf gleiche Weise zersetztes Aldehydammoniak erinnerte. Nach dem Allen waren die erhaltenen Krystalle wirklich die gesuchte Ammoniakverbindung des Monochloraldehyds. Ihre Menge (circa 3 Grm.) blieb leider bedeutend hinter der nach obiger Gleichung zu erwartenden (13·4 Grm.) zurück.

Die mit Äther ausgezogene wässerige, stark ammoniakalische Flüssigkeit gab an Chloroform fast nichts ab. Nachdem sie bei zweitägigem Stehen eine dunkelrothe Farbe angenommen hatte, wurde sie zur Hälfte destillirt. Das stark nach Ammoniak riechende Destillat wurde mit Salzsäure neutralisirt und durch eine Reihe von partiellen Destillationen auf ein kleines Volum gebracht; das letzte Destillat wurde mit Pottasche gesättigt, die abgeschiedene Schicht getrocknet und destillirt; nach dem Siedepunkt (78—80°) etc. war es Alkohol; seine Menge betrug 5·9 Grm., während 6·4 zu erwarten waren. — Der Rückstand der Destillation war dunkelbraun und enthielt harzige Flocken; filtrirt wurde er auf dem Wasserbade eingedampft, der Abdampfungsrückstand enthielt viel Organisches, gab aber an Alkohol nur wenig ab und liess sich auch nach dem Sättigen mit Ätzkali durch Äther fast nichts entziehen. Wahrscheinlich waren hier Producte zugegen, die durch eine weitere Einwirkung von NH_3 und H_2O auf das Monochloraldehyd entstanden sind.

Nun liess ich in etwas anderer Weise Wasser zugleich mit Ammoniak auf Dichloräther einwirken und erhitzte dann das dabei entstehende Monochloraldehyd-Ammoniak mit überschüssigem alkoholischen Ammoniak auf hohe Temperatur, um zu Endproducten der Reaction von Ammoniak auf Dichloräther, respective auf Monochloraldehyd zu gelangen.

Es wurden 15 Grm. Dichloräther (1 Molekül) in einem Glaskolben mit 2 Grm. Wasser (1 Molekül) zusammengebracht und sofort unter Eiskühlung und Umschwenken Ammoniak darüber geleitet; nach einiger Zeit fand sich eine weisse Krystallmasse vor, neben wenig Flüssigkeit (Alkohol und etwas Monochloracetal); nun wurde viel Alkohol zugegeben, unter fortdauerndem Durchleiten von Ammoniak am Rückflusskühler durch drei Stunden

gekocht, wobei sich die Flüssigkeit dunkelroth färbte, von ungelöstem Krystallpulver (bloss Salmiak?) abgegossen, erkalten gelassen und mit Ammoniak gesättigt; dann im Rohr 12 Stunden auf circa 130° erhitzt, wobei sich viel Salmiak in Krystallen abschied; hierauf wurde der gesammte Röhreninhalt in Wasser gebracht, mit Salzsäure angesäuert und zum Theil destillirt (ins Destillat gingen nur Spuren von Monochloracetal); der Rückstand mit viel Ätzkali versetzt, wobei ein reichlicher, flockiger Niederschlag herausfiel, dann partiell destillirt. Das Destillat enthielt nur einige Tropfen einer öligen, pyridinartig riechenden Base; der im Rückstand enthaltene braune, amorphe Niederschlag wurde auf's Filter gebracht, mit Wasser gewaschen und bei 100° getrocknet. Das so erhaltene, in Wasser unlösliche Pulver war fast chlorfrei, löste sich in verdünnter Salzsäure und verdünnter Schwefelsäure, hatte also basische Natur (Chlorid, Sulphat und Platinchloridverbindung waren amorph, das erstere auch zerfliesslich). Bei schwachem Glühen mit Zinkstaub ging nebst etwas Pyrrol ein wenig eines pyridinartig riechenden Öles weg. Im Vacuum erhitzt, verkohlte die Substanz und es entstand ein geringes Destillat, das nach Geruch, Fichtenspanreaction und nach der an der Luft eintretenden Bräunung Pyrrol war.

Beim Erhitzen von Monochloraldehyd mit alkoholischem Ammoniak entstand der gleiche amorphe Körper von basischer Natur, dessen weitere Untersuchung unterlassen wurde, weil keine Gewähr vorhanden war für seine Einheitlichkeit.

Über die seltenen Erden.

Von Dr. **Carl Auer von Welsbach.**

(Aus dem Universitätslaboratorium des Prof. A. Lieben.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 17. Juli 1884.)

Im Verlaufe meiner Arbeiten über die Erden des Gadolinits von Ytterby stellte sich die Nothwendigkeit heraus, auch diejenigen Mineralien einer eingehenden Untersuchung zu unterziehen, die andere oder, was in den meisten Fällen gilt, reichlichere Mengen gewisser Erden enthalten, als das zuerst untersuchte Fossil.

Diese weiteren Untersuchungen haben ergeben, dass das „Oxydverfahren", das ich in einigen Anwendungen gelegentlich der früheren Arbeit zu besprechen hatte, von allgemeiner Bedeutung für die Trennung der seltenen Erden ist.

Nicht nur, dass man damit eine überraschend einfache und vollständige Trennung der Ytterit- von den Ceriterden erreicht, man scheidet auf diese Weise z. B. das Ytterbium vom Erbium, das Cer von allen anderen, sehr einfach das Lanthan von Didym u. s. f.

Nach diesen Resultaten kann ich dasselbe, wie folgt, charakterisiren:

Durch Zusatz der feinvertheilten Oxyde zur Lösung gewisser Verbindungen der seltenen Erden werden diese durch die ganze Masse hin in gleichmässiger und den Umständen entsprechender Intensität basisch gemacht, um dergestalt die verschiedene Tendenz der Verbindungen dieser Elemente, welche in dieser Hinsicht eine grosse Reihe bilden, basisch zu werden, zum präcisen Ausdruck zu bringen.

Bestimmt charakterisirte Körper, die eine Trennung von der Mutterlauge leicht ermöglichen, resultiren aus diesem Processe.

Obwohl sonach die Reaction in gleicher Weise eingeleitet wird, das Trennungsverfahren also einheitlich gemacht ist, ist es

doch je nach der Art des zu scheidenden Gemenges den mannigfachsten Modificationen zu unterwerfen. Es richtet sich dann selbstverständlich nach der Natur des die Hauptmenge in dem jeweiligen Oxydgemenge bildenden Körpers in welcher Reihenfolge die Modificationen des Verfahrens zur Anwendung kommen.

So führt man zur Trennung der Ytterit-Erden von den Cerit-Erden die Reaction nur so weit, dass die basischen und nicht die überbasischen Salze (Nitrate) entstehen, weil erstere sich unter allen Verhältnissen leichter und reichlicher bilden, sich von Cer befreien lassen etc. und weil diese Verbindungsstufe unter gleichen Umständen bei Didym und Lanthan für sich gar nicht erhalten werden kann. Die betreffenden überbasischen Salze können dagegen leicht erzeugt werden, wodurch eine gleich vollständige Trennung eben ausgeschlossen wäre.

Wenn später mit den überbasischen Salzen weiter getrennt wird, so liegt das entweder in der Natur der Verbindungen oder der zu trennenden Körper.

Bei der Trennung der Cerit-Erden, wie sie im Cerit enthalten sind, wird natürlich mit der Abscheidung des Cers begonnen, da das Oxydgemenge hauptsächlich (90%) aus diesem besteht, und die etwa $^1/_2$% betragenden Ytterit-Erden werden zuletzt getrennt, was, wie aus der weiter unten angeführten Arbeit sich ergibt, durchaus kein Abweichen vom systematischen Gange involvirt.

Zu betonen habe ich noch, dass die Oxyde immer nur das Mittel sind, die Lösungen basisch zu machen, es hätte in gleicher Weise die Reduction durch Kalk etwa erfolgen können. Je nach der Zusammensetzung des Oxydgemenges etc. ist zwar die Reactionsfähigkeit verschieden, dadurch aber werden nur die nöthige Dauer der Einwirkung und die sie begleitenden Umstände variirt werden; das Endresultat ist in allen in Frage kommenden Fällen doch das gleiche, der verschiedene Grad von Basicität bleibt demnach immer das leitende Princip der Haupttrennungen. Das ist von grosser Wichtigkeit. Damit werden aus den in Arbeit genommenen Mineralien, wie Gadolinit, Cerit, Samarskit direct vergleichbare Producte erhalten. Specielle Reactionen fanden sonach nur bei schon fast rein erhaltenen Präparaten Anwendung. Die Intentionen, die mich bei der Durchführung dieser

jahrelang währenden Untersuchung in dieser Beziehung leiteten, glaube ich damit klar genug gemacht zu haben.

Es ist hier nicht der Ort, an der Hand der Geschichte dieses Theiles der Chemie dieses weiter zu begründen, ich behalte mir ohnedies vor, die vorhandene Literatur nach Veröffentlichung meiner eigenen Arbeiten eingehend zu besprechen.

Zwei Momente habe ich noch zu erwähnen, deren Bedeutung sich daraus ergibt, dass man sie bisher als Kriterion für die Erkennung und das Auffinden von Elementen der Gruppe der seltenen Erden gelten liess, das ist erstens das Absorptionsspectrum und das Emissionsspectrum und zweitens die Äquivalentgewichtsbestimmung. Man hat sich bisher meines Wissens die Frage nicht vorgelegt, kann man mit dem Auftreten eines neuen Streifens in einer nicht etwa so langen Schichte der Lösung, dass die Feinheiten der intensiveren Absorptionsbänder verloren gehen würden, auf die Existenz eines neuen Elementes schliessen, oder aber kann man aus der nachdrücklichen Veränderung der Intensität der Absorptionsstreifen eines Spectrums unter einander bei verschiedenen Lösungen die Möglichkeit der Dissociation des das Absorptionspectrum gebenden Körpers folgern; natürlich sind hier die äusseren Verhältnisse der ersten Beobachtung, Concentration der Lösung, Säuregehalt etc. beibehalten.

Weiters, in wie weit man ans dem Emissionsspectrum in ähnlicher Weise eine Folgerung machen könne. So viel ich weiss, war bisher kein Fall bekannt, dass durch minimalen Zusatz anderer Körper zu einer ein deutliches Emissionsspectrum gebenden Erde eine totale Veränderung des in Rede stehenden Spectrums hervorgerufen werden kann, so zwar, dass nun ein ganz neues leuchtendes Spectrum entsteht. Ferner, ob die als Basis für eine Reihe von Arbeiten, wie schon früher erwähnt, fungirende Äquivalentgewichtsbestimmung als solche — abgesehen von dem Vorhandensein von mehr als zwei oder nur einem Elemente — auch ohne Einwurf gelten könne. Viele Erscheinungen besagen unzweifelhaft, dass eine bestimmte Verbindungsfähigkeit der Erden untereinander besteht, so zwar, dass das gefällte und geglühte Gemenge nicht mehr durch chemische Agentien sofort als solches erkannt werden könnte, trotz der verschiedensten Eigenschaften jeder einzelnen Erde im reinen Zustande.

Über alle diese Fragen werde ich in einer der nächsten Abhandlungen an der Hand der festgestellten Beziehungen zu entscheiden versuchen.

Schon früher habe ich die Untersuchung des Funkenspectrums der Erden als absolut sicheres und allgemeines Mittel der Forschung auf diesem Gebiete als Grundlage meiner Arbeiten angegeben und habe jüngst über mein Spectralverfahren[1] eingehend berichtet.

Ich gab schon damals an, die Untersuchungsmethode weiter entwickeln zu wollen. Da die Resultate meiner Bestrebungen in dem Rahmen einer chemischen Arbeit ihrer Allgemeinheit wegen nicht mehr eingefügt werden können, so habe ich sie meiner demnächst der kaiserlichen Akademie der Wissenschaften vorzulegenden Arbeit „Beiträge zur Spectralanalyse" beigegeben. Ich werde im Übrigen am rechten Orte eine ganz kurze Besprechung der diesbezüglichen Verfahren geben.

Ich lasse nun in kurzen Intervallen die speciellen Theile folgen, in welchen ich noch die Gewinnungs- und Verarbeitungsweise der Erden des Cerits und Samarskits beschreibe. Diese Arbeiten schliessen zugleich die Darlegung der Trennungsmethoden, die im Grunde genommen bei jedem von mir verarbeiteten Minerale sämmtlich Anwendung fanden, ab.

Mit der Schilderung des allgemeinen Theiles auf dem Gebiete der seltenen Erden, das sind die variablen und constanten Erscheinungen, finden diese Arbeiten dann ihren Abschluss.

Über die Erden des Cerits.

Die bisherigen Trennungsverfahren gestatteten nicht — abgesehen von dem gerade bei diesem Minerale gänzlich fehlenden systematischen Gange des Scheidungsprocesses — grosse Quantitäten der Erden ohne viele Operationen und ohne Verlust an Material zu verarbeiten. Darauf hatte ich ganz besonders zu achten, da ich mehr als sieben Kilogramm der Roh-Erden in Arbeit nehmen musste.

---

[1] Sitzungsberichte dar kais. Akademie der Wissenschaften zu Wien, Decemberheft d. Jahrganges 1883.

Bei solchen Mengen ist ja ein einziges Auflösen, nachheriges Fällen und Glühen in unseren für solche Verarbeitungen meist nicht eingerichteten, wissenschaftlichen Laboratorien eine viel Zeit in Anspruch nehmende Arbeit.

Vorerst will ich die Aufschliessungsmethode und den Weg bis zur Gewinnung der Roh-Erden flüchtig berühren.

Der Cerit, bekanntlich in der reichlich vorkommenden derben Art ein Aggregat vieler Körper, die in ihrem zufälligen Zusammentreffen kein chemisches Interesse in Anspruch nehmen können, enthält unter diesen und das ist wichtig, mindestens zwei, seltene Erden enthaltende Mineralien.

Das eine, den überwiegenden Hauptbestandtheil des Cerits ausmachend, von dem ich in dieser Arbeit spreche, ist in Salzsäure leicht aufschliessbar und mag ungefähr das enthalten, was den reinen, krystallisirten Cerit charakterisirt. Das andere ist mit Salzsäure nicht aufschliessbar und kann auf diese Weise von dem ersten geschieden werden. Von Schwefelsäure wird es aufgeschlossen. Eine specielle Untersuchung desselben habe ich nur soweit unternommen, um die wichtigsten Bestandtheile ungefähr festzustellen. Diese sind von den seltenen Erden Cer, Ytterium, Didym, Lanthan.

Nachdem von der in Arbeit zu nehmenden Quantität wenigstens die eine Hälfte im freien Feuer geglüht und rasch gelöscht worden ist, zerstösst man das Mineral so weit, dass die grössten Körner etwa die Grösse eines Hanfkornes haben. Also nicht feingepulvert oder gar geschlämmt, was die Verarbeitung enorm erschweren würde.

In dieser Form behandelt man den Ceritklein mit Rohsalzsäure auf dem Wasserbade in einer grossen Porzellanschale.

Mit der Einwirkung der Säure beginnt zugleich mit dem Aufschliessen eine schwache Chlorentwickelung, von der höher oxydirten Cer-Verbindung des geglühten Cerits herrührend.

Man dampft bis fast zur Trockene ein, zieht dann mit angesäuertem, heissem Wasser die gebildeten Chloride aus und behandelt die feuchte Masse noch einige Male in gleicher Weise mit Salzsäure.

Schliesslich bleibt die Kieselsäure in Gestalt der ursprünglichen Körner zurück.

Falls dem Cerit nichts von dem erwähnten zweiten Minerale beigemengt war — was selten vorkommen, bei grösseren Stücken nie zu finden sein dürfte — so ist die Kieselsäure weiss; im Gegenfalle erkennt man nun deutlich das Gemenge. Das unaufgeschlossene Mineral durchzieht die Kieselsäurekörner in feinen Schichten oder derberen Formen.

Die gewonnene Mutterlauge lässt man von der fein aufgeschlämmten Kieselsäure — aus dem nicht zu vermeidenden feingepulverten Cerit stammend — klären und filtrirt später den Rest. Man engt sie ein, filtrirt eventuell abermals und fällt dann die Chloride aus der sauren Lösung mit Oxalsäure aus.

Bei dieser Fällung hat man darauf zu achten, dass die ausfallenden Oxalate nicht zu dicht sind; es empfiehlt sich desshalb dass die Temperatur der ziemlich verdünnten Lösung ungefähr 50° Celsius nicht übersteigt. Für den folgenden Trennungsprocess ist dies von Bedeutung.

Man bringt den Oxalatniederschlag in eine grosse Porzellanschale, wäscht erst mit etwas destillirtem Wasser, später mit dem der Leitung und darnach wieder mit destillirtem Wasser aus und lässt abtropfen. Das ablaufende letzte Waschwasser muss farblos sein.

Die zuerst abgegossene Mutterlauge enthält mit Ausnahme der seltenen Erden, so gut wie alle in der ursprünglichen Lösung enthalten gewesenen Körper.

Mit Schwefelwasserstoff wurde nicht gefällt; die nur in Spuren den Oxalaten beigemischten, durch H_2S in saurer Lösung fällbaren Körper stören die nun folgenden Operationen nicht im Geringsten und werden bei der späteren zweiten Fällung der erhaltenen Producte vollends entfernt. Eine specielle Untersuchung der Mutterlauge füge ich dieser Arbeit nicht bei.

Die in der eben beschriebenen Weise gewonnenen Oxalate bilden ein schwach rosafarbenes, krystallinisches Pulver.

Das nun folgende Glühen nimmt man in einer blank gescheuerten Eisenschale über dem Fünfzehnbrenner vor.

Die Oxyde verunreinigen sich dabei nicht nennenswerth; sollten kleine Partikelchen von Hammerschlag sich loslösen, was man überdies leicht umgehen kann, schadet das nicht viel; sie bleiben alle bei der späteren Behandlung zurück.

So erhalten, bilden die Oxyde ein dunkel rothbraunes, etwas schweres Pulver.

Man schreitet nun schon jetzt zur ersten Trennung.

Bei meinen Verarbeitungen habe ich drei Kilogramm immer auf einmal in Arbeit genommen.

Die erste Scheidung findet, wie schon erwähnt, statt zwischen Cer einerseits und den übrigen Erden andererseits, also hauptsächlich Di und La.

Auf ein Kilogramm Erden wägt man sich ein Kilogramm concentrirte Salpetersäure ab und etwa das gleiche Gewicht Wasser. Man kann nun die weniger fein vertheilten Oxyde zuerst lösen und gibt dann die übrigen zu, oder aber behandelt sofort die ganze Menge erst ohne Erwärmen, dann am Wasserbade mit der erwähnten Quantität Salpetersäure und Wasser; anfangs erhitzt sich die Mischung durch den chemischen Process selbst. Unter zeitweiligem Umrühren digerirt man dann noch mindestens 10 Stunden. Die Farbe geht aus dem Dunkelrothbraunen allmälig in eine blassröthliche über.

Unbekümmert, ob noch Oxydtheilchen in der Masse vorhanden sind oder nicht, unterbricht man das Erhitzen und lässt über Nacht klären. Am nächsten Tage kann man die schön amethystfarbene Lösung abziehen. Man sieht nun nach, ob noch Oxydtheilchen im Niederschlage vorhanden sind. Das gelingt ganz einfach. Man nimmt ein Bischen aus der untersten Schichte heraus, bringt auf ein Uhrglas und gibt unter Umrühren so lange Wasser zu, bis Alles sich gelöst hat. Die Lösung ist tief rothbraun. Man sieht sofort oder nach kurzer Zeit nach dem Abgiessen der überstehenden Flüssigkeit braune Partikelchen, falls sich noch Oxyde der Einwirkung entzogen hätten.

Die ganz kleinen Theilchen sind jedenfalls längst gelöst. Falls also grössere nachgewiesen würden, was, ich betone es, bei genauer Behandlung von Anfang an nicht der Fall zu sein braucht, so setzt man neuerdings Salpetersäure und Wasser zu. 100 Gramm ersterer genügen unter allen Umständen; man wiederholt das Digeriren unter Erneuerung des verdunstenden Wassers.

Übrigens kann man auf diese abermalige Behandlung bei dem folgenden Processe auch ganz verzichten.

Alle weiteren Arbeiten sind nun rasch durchzuführen.

Man versetzt den erhaltenen Niederschlag mit so viel Wasser als das Volumen der abgegossenen ersten Didym- und Lanthaulösung betragen hat, giesst in ein grosses Standglas, lässt klären und hebt nach vollständigem Zubodensetzen des Niederschlages die nun violettrosafarbene Lösung ab.

Alle bisher erhaltenen Lösungen enthalten keine, höchstens die letzten eine Spur Cer. Den Cer-Niederschlag löst man nun unter Umrühren im Wasser auf; im Falle keine Oxydtheilchen dem Niederschlage beigemengt waren, braucht man bis zur völligen Lösung es nur in dem Falle zu bringen, wenn man die Spur von Kieselsäure schon hier abfiltriren will.

Man filtrirt also entweder ab, oder lässt im Falle des nicht vollständigen Lösens klären. Alle schwereren Theilchen setzen sich zu Boden.

Die so erhaltenen Lösungen oder Emulsionen werden mit mässig verdünnter Salpetersäure gefällt, und zwar setzt man Salpetersäure nicht bis zur scheinbar vollständigen Fällung zu. Der ausgefällte Körper ist, was die Cer-Verbindung anbelangt, identisch mit dem früheren. Diese Reaction hat im Gebiete der Chemie mit Ausnahme einer ähnlich verlaufenden des Thoriums kein Analogon.

Den Niederschlag lässt man absetzen; die rothe Mutterlauge wird dann vom schwach rosafarben scheinenden Niederschlage abgezogen. Sie enthält Cer und die in der Mutterlauge noch enthalten gewesenen übrigen Erden.

Man filtrirt ab und wäscht mit einer Lösung von Ammonnitrat aus, oder aber besser man löst abermals in Wasser (der Niederschlag ist jetzt in Wasser leicht löslich) und fällt jetzt mit Ammoniumnitrat oder Salpetersäure.

Jetzt kann der Niederschlag mit angesäuertem Wasser gewaschen werden. Will man das Auswaschen dieses voluminösen Körpers vermeiden, kann man sich noch einer anderen, bequemen Methode bedienen.

Man löst den zuerst erhaltenen Niederschlag in concentrirter Salpetersäure auf, verdünnt später, wobei keine reichliche Trübung auftreten darf, filtrirt dann ab, versetzt jetzt die in der Porzellanschale befindliche rothe Lösung mit viel Salpetersäure

und Ammoniumnitrat und dampft ein, bis sich kleine Kryställchen an der Oberfläche auszuscheiden beginnen. Man stellt jetzt zur Krystallisation zur Seite. Bald krystallisirt die Doppelverbindung mit Ammoniumnitrat aus in schönen, purpurrothen Krystallkrusten. Die Mutterlauge wird noch so viel Salpetersäure enthalten, dass sie stark sauer riecht. Durch weiteres Eindampfen lässt sich das Cer fast völlig ausscheiden. Die geringe Menge übriger Erden bleibt in der schliesslich gelb gewordenen Mutterlauge zurück.

Die erhaltenen Krystalle können aus Wasser umkrystallisirt werden. Man setzt auch hier Salpetersäure zu; die ursprünglich gelbrothe Lösung färbt sich dadurch purpurroth.

Ein Überschuss von Ammoniumnitrat schadet nicht, da die übrigen Erden diese Verbindung unter diesen Umständen nicht zu bilden im Stande sind.

In der letzten Abhandlung werde ich auf alle diese Verbindungen zurückkommen. Die wässerige Lösung des erst erwähnten Körpers lässt sich ohne Zersetzung kochen und scheidet sich beim Abdampfen unverändert wieder ab.

Sie wird durch die Nitrate des Didym und Lanthan etc., so auch durch Ammoniumnitrat Kaliumnitrat aus der wässerigen Lösung gefällt, und zwar in den letzteren Fällen zum Theil als ein in Wasser unlöslicher Körper.

Diese Reactionen geben die übrigen Elemente der Gruppe der seltenen Erden nicht.

Darauf gründet sich die Reindarstellung.

Die genannten Cer-hältigen Mutterlaugen, höchstens den sechsten Theil der in Arbeit genommenen Erden enthaltend, werden in gleicher Weise, wie früher behandelt; nur kann man jetzt die Oxalate viel feiner erhalten, die Reaction verläuft dann schneller und vollständiger als zuerst, wo mit der Fällung auch die Trennung von den übrigen Körpern bewerkstelligt werden musste.

Die wissenschaftliche Grundlage des bisherigen Trennungsverfahren ist ganz einfach. Durch die Einwirkung der Salpetersäure auf die Oxyde bilden sich die Nitrate aller Erden des Gemenges, und durch die weitere Einwirkung der Oxyde auf die Nitratlösung geht Cer — dasjenige Element, das am leichtesten,

selbst in saurer Lösung noch, basisch wird — in den Niederschlag. Die Analyse dieses Körpers findet sich in der letzten Abhandlung dieser Untersuchungen, wo ich, wie gesagt, auf die Verbindungen der seltenen Erden näher eingehen werde.

Die Mutterlauge ist frei von dieser Cer-Verbindung, weil sie in der Lösung der Nitrate des Didyms und Lanthans eben nicht löslich ist.

Im Vorhinein wäre diese Trennungsmethode, so lange nur Didym und Lanthan oder auch eine ganz kleine Menge von Ytterit-Erden zugegen wäre, einspruchsfrei, aus dem einfachen Grunde, weil unter den geschilderten Umständen Didym und Lanthan nicht überbasisch werden; nur diese aber sind unlöslich und dabei leicht in verdünnter Salpetersäure löslich; schwer lösliche basische Salze existiren von Didym und Lanthan aber nicht. Die überbasischen Salze dieser Körper bilden sich unter anderen Umständen, die ich weiter unten eingehend zu besprechen habe. Was nun das Vorhandensein einer kleinen Menge von Ytterit-Erden anbelangt, die natürlich auch basisch geworden wären, so sind die basisch-salpetersauren in der nicht concentrirten Lösung von Didym- und Lanthan-Nitrat verhältnissmässig leicht löslich. Im Falle der Gegenwart einer grösseren Menge — ichhabe ein derartiges Mineral nicht verarbeitet — würden die basischen beim Verdünnen mit Wasser überbasisch geworden sein und bei dem späteren Fällen mit Salpetersäure in Lösung gegangen sein, denn sie sind in ganz schwach sauren Flüssigkeiten löslich.

Die weitere Trennung würde dann nach Zugabe der die Ytterit-Erden enthaltenden Lauge zur erst erhaltenen Lösung der Verarbeitungsweise des Gadolinits etwa ähnlich sein.

Ich kann nicht unerwähnt lassen, dass sich das in Arbeit genommene Oxydgemenge nicht eigentlich wie ein Gemenge verhält; das Cerdioxyd hat andere Eigenschaften, als sonst und das Gleiche gilt für die übrigen Erden.

Eine gewisse, schon erwähnte Verbindungsfähigkeit der Erden untereinander liegt hier zweifelsohne vor, sobald die gemeinschaftlich in Lösung befindlichen Körper später in Oxyde umgewandelt werden.

So würde man vergebens versuchen, die erwähnten Reactionen hervorzurufen, falls das Oxydgemenge nicht mindestens mehrere

Procente anderer Erden ausser Cer enthalten würde. So ist es z. B. ganz irrthümlich, wenn man glaubt, was für den ersten Blick wahrscheinlich ist, dass ein Gemenge von Cer-dioxyd mit Didym- und Lanthan-Oxyd bei der fast völligen Unlöslichkeit des reinen Cerdioxydes in Salpetersäure ungelöst zurückbleiben könnte, wie man es angegeben findet. Geht Didym und Lanthan in Lösung, dann kann alles in Lösung gehen. An die Gegenwart dieser Körper ist also die Reactionsfähigkeit der ganzen Menge der Cerit-Erden unbedingt geknüpft und viele früher angegebene Reactionen des Cers finden nur statt, wenn etwas Didym oder Lanthan zugegen ist.

Ich wende mich nun zur Didym- und Lanthan-Fraction zurück. Die Lösung ist tief gefärbt und zeigt nach dem Filtriren die prächtige Farbentönung des Didym-Nitrates.

Jedenfalls hat man sich über die Abwesenheit des Cer zu versichern.

Zu diesem Behufe dampft man einen kleinen Theil der Nitratlösung — am besten etwas von der zuletzt erhaltenen — in der Platinschale ein, erhitzt sorgfältig über kleiner Flamme. Im Falle nur minimaler Mengen Cer ist auch nach längerer Zeit die Nitratschmelze klar geblieben. Man erhitzt weiter bis der Innenraum der mit einem Uhrglase bedeckten Schale von den Dämpfen der Stickstoffoxyde eben tiefgelb gefärbt zu werden beginnt, kühlt jetzt ab, damit die rasch erstarrende Masse später leicht in kleinere Stückchen sich zersprengen lässt.

Man gibt nun so viel Wasser zu, dass sich später eine ziemlich concentrirte Lösung bildet und kocht.

Entsteht jetzt nach anhaltendem Kochen keine Trübung, ist Cer vollständig entfernt.

Sollte die Lösung des Didyms und Lanthans erhebliche Mengen von Cer enthalten, was aber nur bei durchaus fehlerhafter Ausführung des ganzen Verfahrens möglich ist, namentlich kann der Fehler in dem Zuvielzugeben von Salpetersäure bei der ersten Behandlung liegen, so muss man das erst beschriebene Verfahren wiederholen.

Bei Gegenwart solcher Cer-Mengen ist die Didym und Lanthan-Fraction mehr oder weniger roth gefärbt.

Zur Abscheidung desselben gelten folgende Modificationen des erwähnten Verfahrens. Man fällt einen Theil der Nitratlösung mit Oxalsäure, glüht und setzt ällmälig der kochenden, ziemlich concentrirten Lösung von dem mit Wasser zu dicklichem Brei angerührten Oxyde etwas zu und kocht unter Umrühren kurze Zeit.

Die Menge der zuzusetzenden Oxyde richtet sich selbstverständlich nach der Menge des auszufällenden Cers; ein selbst nicht unerheblicher Überschuss schadet indess nicht leicht, denn so lange die Didym- und Lanthan-Lösung nicht ziemlich verdünnt ist, fallen keine überbasischen Salze aus.

Die richtige Menge ist indess bei einiger Übung ganz leicht zu treffen.

Hat man bei der oben geschilderten Cer-Prüfung nur ganz kleine Mengen von Cer gefunden, scheidet man sie vorderhand nicht ab.

Die von mir verarbeiteten Lösungen wurden alle dieser Probe unterworfen und es zeigte sich nur bei den zuletzt erhaltenen eine Spur von Cer.

Das Trennungsverfahren für Didym und Lanthan ist fast noch müheloser, als das eben beschriebene und dabei insoweit vollständig, dass schon nach der ersten Fällung die concentrirte Mutterlauge, die das Lanthan enthält, nur mehr rosafarben ist. Der gelöste Niederschlag bildet in gleich concentrirter Form tief amethystfarbene Lösung.

Man fällt die gesammte Fraction nach Zusatz von Salpetersäure mit Oxalsäure. Jetzt werden die Spuren fremder Körper fast ganz entfernt und nur Spuren von Calcium bleiben zurück. Die Art der Fällung ist besonders wichtig. Gefällt wird die heisse, stark verdünnte Oxalsäurelösung mit der Nitratlösung. Dabei nimmt man zu Beginn überaus verdünnte, heisse Lösungen; erst später bis die ganze Flüssigkeit während des Umrührens vom Oxalatniederschlage erfüllt zu sein scheint, kann man allmälig concentrirtere nehmen.

Diese Vorsichtsmassregeln müssen aus dem Grunde befolgt werden, weil sonst das Oxalat in zu dichter Form erhalten würde. Man wäscht den Niederschlag aus, trocknet und glüht in der Platinschale.

Die nicht stark geglühten Oxyde sind schwach himmelblau; nach anhaltenderem Glühen sind sie tief rothbraun.

Zu dem Behufe der Trennung der beiden Erden löst man die eine Hälfte des Gemenges der rothbraunen Oxyde in mässig verdünnter Salpetersäure auf. Die noch schwach saure Lösung lässt man erkalten.

Nun verreibt man portionsweise die übrigen Oxyde mit der Nitratlösung in der Reibschale. Das Ganze muss schliesslich einen dünnflüssigen Brei bilden. Man giesst in eine geräumige Porzellanschale aus, spült mit wenig Wasser nach und rührt gut um.

Die anfänglich tiefbraune Mischung wird unter gleichzeitiger Erwärmung schmutzig-blassröthlich.

Sollte die Reaction nicht in dieser Weise von statten gehen, so hat man zu concentrirte oder zu verdünnte Lösungen angewendet.

Im ersten Falle erstarrt die Masse, im zweiten muss man den Process durch Erwärmen auf dem Wasserbade unterstützen.

In allen Fällen lässt man dann vollständig erkalten.

Das erhaltene Präparat wird nun mit kaltem Wasser extrahirt grössere und ausgewaschen.

Es ist nun im Rückstande fast das ganze Didym (einschliesslich der Ytterit-Erden, die Spuren von Cer) in der Lösung der Theil des Lanthan.

Zur weiteren Trennung wiederholt man das angegebene Verfahren. Die Lösung sei bei der Lanthan-Fraction etwas verdünnter, wie bei der Didym-Fraction, und man vermindert den Zusatz der Oxyde auf etwa die Hälfte von früher.

Man überlässt auch jetzt die Mischung bis zum völligen Erkalten sich selbst, rührt mit Wasser an, decantirt, filtrirt, und wäscht mit heissem Wasser aus.

Man erhält auf diese Weise gut etwa die Hälfte von im ursprünglichen Gemenge enthalten gewesenen Didym und Lanthan fast rein, d. h. jede Hauptfraction frei von dem Hauptbestandtheil der anderen.

Bevor ich auf die weitere Entwickelung des Trennungsverfahrens und die Untersuchung der Producte desselben eingehe, sei mir gestattet, die wissenschaftliche Grundlage des Verfahrens zu geben.

Es gründet sich darauf, dass das Di-Nitrat durch das Oxydgemenge leichter überbasisches Salz liefert als das La-Nitrat.

Da nun aber diese Verschiedenheit nicht gar gross ist, so muss darauf geachtet werden, die Umwandlung unter solchen Umständen einzuleiten, dass sie eben beginnen kann und derart langsam verläuft.

Das ist der Grund, warum alle Verfahren, die sich auf eine partielle Zersetzung der Nitratschmelze gründen, im Vergleiche zu den Resultaten des Oxydverfahrens so ungünstig erscheinen; denn mit dem Übergiessen der Schmelze mit Wasser, sind die Bedingungen derart, dass wenigstens im Anfange jedes Element überbasische Salze geben kann. Übrigens lassen sich die Nitrate gar nicht weit genug erhitzen, da die Schmelze lange bevor genug Salpetersäure entfernt worden ist, um die Verhältnisse entstehen zu lassen, die man häufig angeführt findet, vorerst erstarrt. Bei weiterem Erhitzen aber werden die der Flamme zunächst liegenden Theile der wieder geschmolzenen Masse schon in Oxyde verwandelt, die beim späteren, nicht lange fortgesetzten Auskochen krustenartig zurückbleiben.

Die Untersuchung der oben angeführten Fractionen liess in der La-Fraction eine Spur vom Di-Spectrum erkennen. Das Funkenspectrum derselben zeigt die charakteristischen Linien des Lanthans und ist bei einem Strome von nur drei Bunsen-Elementen, mit Hilfe des jüngst beschriebenen Apparates erzeugt, ein blendend schönes. Es ist das brillanteste aller seltenen Erden, wie überhaupt aller Elemente.

Das Licht des kleinen Bogens ist völlig weiss; bei ganz geringen Mengen von Didym wird es bläulich.

Das Funkenspectrum der Di-Fraction ist dagegen gehalten ein mattes.

Es tritt eine ungeheuere Anzahl von Linien auf.

Eben noch zu erkennen ist das Spectrum des Lanthans. Deutlicher und auf den ersten Blick zu erkennen sind die Linien des Yttriums.

Die beiden dazwischen stehenden Fractionen wurden neuerdings der Trennung unterworfen.

Das so erhaltene Lanthan-Präparat sah ich, nachdem es von den Spuren des Calciums befreit war, als Material für die

weiteren Arbeiten an, deren Resultate ich nächstens vorlegen werde.

Es erübrigt mir für diesmal nur noch die Besprechung der weiteren Verarbeitung der Di-Fractionen.

Nach der dritten Behandlung, die mit noch geringerer Quantität von Oxyden, als bei der zweiten Behandlung durchgeführt wurde, zeigte der Niederschlag keine Linien des Lanthans mehr.

Ich schritt nun zur Fractionirung mit Hilfe der basisch-salpetersauren Salze.

Da ich an anderer Stelle über derartige Trennungen schon berichtet habe, kann ich mich hier kurz fassen.

Da die basisch-salpetersauren Salze der Ytterit-Erden in der concentrirten Di-Nitratlösung oder der alkoholischen verdünnten nicht löslich sind, so konnten sie mit einem kleinen Gehalte von Di abgeschieden werden. Sie wurden in der schon bekannten Weise gereinigt.

Das Funkenspectrum zeigte vor Allem deutlich die Linien des Ytteriums.

Das Emissionsspectrum war ein „Variationsspectrum“, das auf die Gegenwart direct nicht nachweisbarer Substanzen schliessen lässt.

Da ich diese merkwürdigen Erscheinungen erst ausführlicher zu besprechen habe, so muss ich ein weiteres Eingehen in die Sache unterlassen. Auch diese Fractionen waren Ausgangspunkte für weitere Trennungen.

Über das Methylphenanthrolin.

Von **Zd. H. Skraup** und **O. W. Fischer.**

(Aus dem Laboratorium der Wiener Handelsakademie XI.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 17. Juli 1884.)

Der Eine von uns hat in Gemeinschaft mit G. Vortmann aus dem Meta-, beziehlich dem Paraphenylendiamin vermittelst der Glycerinreaction zwei isomere Basen der Formel $C_{12}H_8N_2$ dargestellt, die Phenanthrolin[1] und Pseudophenanthrolin[2] genannt, und ausführlich untersucht wurden.

In der Absicht eine Carbonsäure des Phenanthrolins zu gewinnen, gingen wir vom gewöhnlichen Dinitrotoluol (Schmelzpunkt 71; $CH_3 : NO_2 : NO_2 = 1 : 2 : 4$) aus, welches in das Toluylendiamin übergeführt ein Methylphenanthrolin liefern und dann durch Oxydation die gesuchte Säure geben konnte.

Das Dinitrotoluol lässt sich mit Zinn und Salzsäure zwar sehr leicht reduciren (auf 10 Theile Nitrotoluol 20 Theile Zinn, entsprechend dem Verhältnisse 1 Mol.: 3 At.), da aber das entstandene Zinndoppelsalz auch nach sehr starker Concentration nur schwierig krystallisirt, ist man in diesem Falle genöthigt, die Reductionsflüssigkeit mit Schwefelwasserstoff zu entzinnen und das Filtrat vom Schwefelzinn bis zur Krystallisation des salzsauren Toluylendiamins einzudampfen, während bei Darstellung des Phenanthrolins und Pseudophenanthrolins die Arbeit wesentlich dadurch vereinfacht war, dass man nach erfolgter Reduction mit Zinn durch Einengen das Zinndoppelsalz der Phenylendiamine in nahezu theoretischer Ausbeute gewinnen und zur Synthese gebrauchen konnte.

Die erste Krystallisation des Toluylendiamin-Chlorhydrats wurde ohne weitere Reinigung verwendet.

---

[1] Monatshefte III, 570.

[2] Ebend. IV, 570.

40 Grm. des Salzes mit 30 Grm. Nitrobenzol und je 100 Grm. Glycerin und Schwefelsäure wurden durch 4 Stunden vor dem Rückflusskühler zum Sieden erhitzt, die mit Wasser verdünnte Flüssigkeit sodann durch Einblasen von Wasserdampf von unverändertem Nitrobenzol befreit (6—7 Grm.) und dann mit Ätznatron alkalisch gemacht, wobei ein schwarzbraunes Harz ausfiel. Einmal wurde dann abermals Wasserdampf eingeleitet und dabei im Destillate Öltröpfchen beobachtet, die, dem Geruch nach Chinolin, zu einer weiteren Charakterisirung aber zu gering waren.

Das durch Ätznatron ausgefällte Harz löst sich in verdünnter Salzsäure bis auf einige Flocken vollständig, die eingedampfte salzsaure Lösung krystallisirt aber erst nach vorsichtigem Zusatz von Alkohol und nach längerem Stehen. Die Krystallisation wird durch Absaugen und Waschen mit absolutem Alkohol von der zähen Mutterlauge befreit und beträgt etwa 9—10 Grm. Das wieder eingedampfte Filtrat krystallisirt in der Regel nicht mehr und lieferte auch bei einer Reihe von zum Theile sehr mühsamen Versuchen, aus demselben in irgend einer anderen Weise nochmals krystallisirte Substanzen zu gewinnen, nur sehr kleine Mengen derselben.

Es enthält vorwiegend eine in Wasser unlösliche Base, deren Chlorhydrat harzig, in Wasser spielend leicht, in Alkohol unlöslich ist, die ein in Wasser unlösliches Chromat liefert und für sich weder durch Umkrystallisiren, noch durch Destilliren (wobei sie sich zersetzt) gereinigt werden konnte.

Die früher erwähnte Krystallisation, das Chlorhydrat des entstandenen Methylphenanthrolins, wird zunächst durch Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol gereinigt, der es in der Hitze sehr leicht, in der Kälte wenig löst, dabei wird die Hauptmenge der färbenden Verunreinigungen entfernt.

Die noch immer braun gefärbte Substanz scheidet in Wasser gelöst und kochend mit Kaliumbichromat versetzt, gelbliche Nadeln eines Chromates ab, das aus Wasser umkrystallisirt in Form rother, spröder Nadeln erhalten wird. Ammoniak zerlegt es in gelinder Wärme leicht unter Abscheidung eines lichtbräunlichen, leicht erstarrenden Öls, das die Krystallwasserverbindung des Methylphenanthrolins und in Folge heftigen Schäumens nicht destillirbar ist. Nach etwa $1^1/_2$stündigem Trocknen bis 100° hat es das

Wasser vollständig verloren und gibt dann aus einer kleinen Retorte destillirt, ein schwach gelbliches Öl, das sehr leicht zu einer krystallinischen Masse erstarrt, die ganz reines Methylphenanthrolin ist.

Analyse:

0·1764 Grm. gaben 0·5187 Grm. CO_2 und 0·0878 Grm. H_2O.
0·1505 „ „ 0·4436 „ „ „ 0·0698 „ „

	Berechnet für $C_{13}H_{10}N_2$	Gefunden	
C	80·41	80·19	80·38
H	5·15	5·52	5·15

Das Methylphenanthrolin destillirt erst über der Thermometergrenze in reinem Zustande nahezu ohne Zersetzung. Den gebräuchlichen Lösungsmitteln gegenüber verhält es sich ganz ähnlich dem von Skraup und Vortmann beschriebenen Phenanthrolin, dem es auch im Geruche ähnelt, nur riecht die neue Base schärfer, an Acridin erinnernd. Mit Wasser zusammengebracht, wird es augenblicklich weiss und undurchsichtig und in die Krystallwasserverbindung übergeführt, die in ziemlich kurzen Prismen krystallisirt und ebenso wie die wasserfreie Base bei 95—96° schmilzt.

0·5726 Grm. des Hydrates verloren über Schwefelsäure bis zum constanten Gewicht getrocknet 0·1884 Grm.

	Berechnet für $C_{13}H_{10}N_2+5H_2O$	Gefunden
$5H_2O$	31·8 Perc.	32·9

In Wasser löst sich die Base in der Kälte etwas leichter als in der Hitze, die wässerige Lösung, sowie die in Alkohol und in Säuren sind ungefärbt und fluoresciren nicht. Die verdünnt alkoholische Lösung wird auf Zusatz von Eisenchlorid gelblichbraun gefärbt; mit Silbernitrat vermischt, scheidet sie allmälige kugelige Aggregate von weissen Nädelchen ab, Kupferacetat fällt nach einiger Zeit lange, weiche, blaue Nadeln.

Salze.

Das basische Chlorhydrat krystallisirt aus Wasser oder Alkohol selbst bei Anwesenheit überschüssiger Salzsäure in

langen, durchsichtigen Nadeln, die in Wasser sehr leicht, in Weingeist um so schwerer löslich sind, je concentrirter er ist. Aus etwa 50 Perc. Alkohol lässt es sich mit Leichtigkeit umkrystallisiren.

0·2572 Gr. gaben 0·1377 Grm. AgCl.
0·2103 „ „ 0·1033 „ „

	Berechnet für $C_{13}H_{10}N_2HCl + 4H_2O$	Gefunden
HCl.....	12·57	12·45

Das Krystallwasser entweicht bei 100° nur langsam, rascher bei 110°, dann aber unter weiterer Zersetzung, wobei starker Geruch nach freier Base bemerkbar wird.

0·3650 Grm. verloren nach $^1/_2$stündigem Trocknen auf 100° 19 Perc., nach einstündigem schon 33 Perc., während sich 24·78 Perc. berechnen.

Chromat. Bei rascher Krystallisation erhält man dieses Salz in weichen, gelben, bei langsamer in spröden, rothen Nadeln, die aber beim Aufbewahren bald gleichfalls gelbe Farbe annehmen. Es ist in heissem Wasser nicht unbeträchtlich, in kaltem aber ausserordentlich schwer löslich, etwa in demselben Verhältnisse, wie die äquivalente Menge freier Base. Das Salz enthält kein Krystallwasser.

0·3195 Grm. bei 100° getrocknet, hinterliessen beim Glühen 0·0810 Grm. Cr_2O_3.

	Berechnet für $(C_{13}H_{10}N_2)_2H_2Cr_2O_7$	Gefunden
Cr.....	17·16	17·34

Platindoppelsalz. In üblicher Weise durch Fällung gewonnen, bildet es einen lichtgelben, krystallinischen Niederschlag, der in Wasser und Salzsäure auch in der Kochhitze sehr schwer löslich ist.

0·2692 Grm. verloren bei 120° 0·0154 Grm. und hinterliessen 0·0816 Grm. Pt.

	Berechnet für $C_{13}H_{10}N_2H_2Cl_6Pt + 2H_2O$	Gefunden
Pt.....	30·47	30·31
H_2O	5·62	5·72

Die Pikrinsäureverbindung erhält man als krystallinischen Niederschlag, der in kochendem Alkohol sehr schwer

löslich ist, im Capillarrohr erhitzt um 200° sintert und unter vorhergehender Bräunung bei 253° schmilzt.

Oxydation des Methylphenanthrolins.

Nach wiederholtem Eindampfen der Base mit Salpetersäure oder Königswasser bleibt sie in Form des in kaltem Wasser ziemlich schwierig löslichen Nitrates unverändert zurück.

In verdünnter Ätzkalilösung vertheilt, wird sie von Kaliumpermanganat (1 Molekül Base, 2 Moleküle $KMnO_4$) erst bei Wasserbadwärme und dann noch schwierig angegriffen, der grösste Theil derselben ist aber unverändert geblieben, der Rest tiefer zersetzt.

Chromsäure und Schwefelsäure wirken um so langsamer ein, je mehr Wasser zugesetzt worden ist, und in demselben Verhältniss bleibt mehr Base unverändert, geht die Oxydation weiter als bis zur erwarteten Carbonsäure des Phenanthrolins. In sehr verdünnter Lösung wird nur eine kleine Menge Chinolinsäure gebildet, die am Schmelzpunkt, 229—30°, der Krystallform und an dem Pyridingeruch, den sie mit Ätzkali gemischt erhitzt, entwickelte, erkannt wurde. Relativ gute Ausbeute erhielten wir in folgender Weise.

8 Grm. Base wurden mit 20 Grm. concentrirter Schwefelsäure bis zur vollständigen Lösung erwärmt, und dann unter steter Kühlung und sorgfältigem Verrühren mit 10 Grm. Chromsäure allmälig vermischt, die in der eben nothwendigen Menge Eisessig gelöst war.

Nach jedesmaligem Zusatze trat in wenig Augenblicken rein grüne Färbung ein.

Nach dem Verdünnen mit Wasser wurde durch wässerige Chromsäure ein Chromat ausgefällt, das unveränderte Base und die Hauptmenge der entstandenen Säure enthält. Das Filtrat von diesem mit Alkohol bis zur vollständigen Reduction der Chromsäure gekocht, mit Ammoniak gefällt, filtrirt und das Filtrat concentrirt, schied gleichfalls eine kleine Menge mit etwas Base verunreinigter Säure ab.

Bei Zerlegung des Chromates mit Ammoniak fiel Base aus, das Filtrat schied beim Eindampfen unter Ammoniakverlust die Säure in gelben Nadeln ab.

Zur Trennung von anhängendem Chromoxyd und noch immer beigemischter Base erwies es sich am besten, die rohe Säure in kochendem Eisessig zu suspendiren, Salzsäure bis zur vollständigen Lösung, und dann etwa das gleiche Volum Wasser zuzusetzen, worauf die Säure in nahezu weissen, weichen Nädelchen ausfällt, die auch nach wiederholter Krystallisation beim Trocknen etwas gelblich werden.

Die Phenanthrolincarbonsäure ist in kaltem Wasser nahezu unlöslich, in heissem sehr schwer löslich, gleichfalls schwer in Alkohol, in Eisessig und in verdünnter Essigsäure, leicht und ohne Färbung löslich in Alkalien und Mineralsäuren. Die kaltgesättigte wässerige Lösung reagirt gar nicht, die kochend gesättigte sehr schwach sauer. Sie schmilzt unter Zersetzung bei 277°. Die wässerige Lösung wird auf Zusatz von Eisenchlorid oder Eisenvitriol nicht verändert. Sie krystallisirt wasserfrei.

Analyse:

0·2397 bei 100° getrocknet, gaben 0·6093 CO_2 und 0·0800 Grm. H_2O.

	Berechnet für $C_{13}H_8N_2O_2$	Gefunden
C	69·64	69·32
H	3·57	3·70

Calciumsalz. Nach etwa einstündigem Kochen der in Wasser vertheilten Säure mit Calciumcarbonat war sie vollständig in Lösung gegangen und nach starkem Concentriren der klaren Flüssigkeit schieden sich weisse, undurchsichtige Nadeln ab, die beim Erkalten sich noch vermehrten.

Die lufttrockene Verbindung gab bei der Analyse Zahlen, die von jenen, die das Neutralsalz erfordert, stark abweichen, und aus welchen sich nur die allerdings merkwürdige Formel $[(C_{13}H_7N_2O_2)_2Ca + 5H_2O]_2 + C_{13}H_8N_2O_2$ berechnen lässt.

0·2358 verloren bis 110° 0·310 Grm. H_2O und lieferten 0·0465 Grm. $CaSO_4$. 0·2625 mit Bleichromat verbrannt, gaben 0·5327 Grm. CO_2 und 0·0993 Grm. H_2O.

	Berechnet für $[(C_{13}H_7N_2O_2)_2Ca+5H_2O]_2+C_{13}H_8NO_2$	Gefunden
Ca	5·81	5·79
C	56·68	55·34
H	4·06	4·20
H_2O	13·08	13·14

Es sei daran erinnert, dass der Eine von uns im Verein mit Schlosser[1] ähnlich zusammengesetzte Kalksalze bei der Meta- und der Orthochinolinbenzcarbonsäure beobachtet hat, und zwar $[(C_{10}H_6NO_2)_2Ca + 3H_2O]_2 + C_{10}H_7NO_2$, beziehentlich $[(C_{10}H_6NO_2)_2Ca]_2 + C_{10}H_7NO_2$.

Zu Versuchen, das normale Kalksalz der Phenanthrolincarbonsäure durch Kochen mit Ätzkalk darzustellen, fehlte genügendes Material.

Die kaltgesättigte Lösung (Mutterlauge) des analysirten Kalksalzes gab folgende Reactionen:

Silbernitrat: weisse Gallerte, die beim Kochen gelatinöse Flocken liefert, die am Licht bald bräunlich werden.

Kupferacetat: blaue Gallerte, beim Kochen lichtblaugrüne feine Flocken.

Bleizucker: glycerindicke Flüssigkeit, erst beim Kochen weisse Flocken.

Quecksilberoxydulnitrat: augenblicklich weisse Flocken.

Quecksilberchlorid: Trübung, beim Kochen weisser Niederschlag.

Eisenchlorid: gelbbraune Flocken, beim Kochen krystallinisch werdend.

Eisenvitriol: blutrothe Flocken, die beim Erhitzen schwer krystallinisch werden und beim tagelangen Stehen sich nicht verändern.

Kobaltsulfat: in der Kälte flockigen, in der Hitze feinpulverigen lichtgelben Niederschlag.

Nickelnitrat: ähnlich, nur lichtgrün.

Destillation des Calciumsalzes.

Phenanthrolincarbonsäure in wenig Ätznatron gelöst und dann mit dem fünffachen Gewicht Ätzkalk im Wasserbade eingetrocknet, roch schon deutlich nach Phenanthrolin. Beim Erhitzen des Gemisches in einem Glasrohr entwich anfangs Wasser, bei dunkler Rothgluth aber ein fast ungefärbtes, dickes Öl, erst die letzten Tropfen waren gelblichbraun. Das Öl erstarrte weder für sich, noch mit Wasser verrührt.

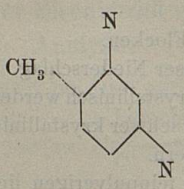
In verdünnter Schwefelsäure gelöst und mit Kaliumbichromat versetzt, schied es ein bräunliches Chromat ab, das in viel heissem Wasser unter Abscheidung bräunlicher Flocken in Lösung ging und beim Erkalten zunächst in körnigen, röthlichen, dann in gelben, nadligen Krystallen wieder anschoss.

---

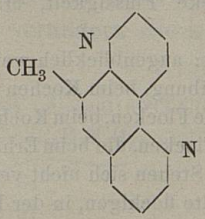
1 Monatshefte II, 524 und 534.

Beim Verreiben mit Ammoniak gingen letztere augenblicklich, erstere nur langsam und unter vorhergehender Ölabscheidung in feine Krystallfäden über, die den Schmelzpunkt 65—66, respective 63—64 hatten, also nahezu bei derselben Temperatur sich verflüssigten, wie das Phenanthrolinhydrat, beim Erwärmen den eigenthümlichen Geruch des Phenanthrolins zeigten und auch eine in Alkohol äusserst schwer lösliche Pikrinsäureverbindung eingingen.

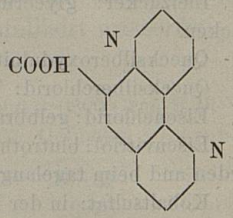
Die Entstehung des Phenanthrolins aus der beschriebenen Säure einerseits, die Bildung des Methylphenantrolins aus dem gewöhnlichen Toluylendiamin anderseits, lassen die Constitution der genannten Verbindungen nicht zweifelhaft. Sie wird durch folgende Formeln ausgedrückt:



Toluylendiamin.



Methylphenanthrolin.



Phenanthrolincarbonsäure.

Wir beabsichtigen von Diamidobenzoësäuren ausgehend, Isomere der Phenanthrolincarbonsäuren darzustellen.

Eine neue Bildungsweise des Phenanthrolins.

Von **Zd. H. Skraup.**

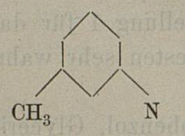
(Aus dem Laboratorium der Wiener Handelsakademie. XII.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 17. Juli 1884.)

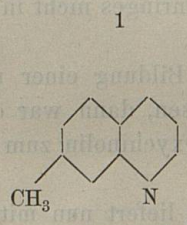
Nach den gegenwärtigen Vorstellungen über die Constitution des Chinolins sind sieben Monosubstitutionsderivate desselben denkbar, von denen vier die substituirende Gruppe im Benzolring drei im Pyridinring besitzen.

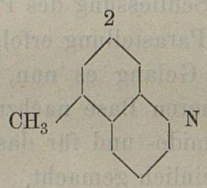
Zwei der ersteren vier sind ihrer Stellung nach bekannt, jene nämlich, die vermittelst der Glycerinreaction aus dem Ortho-, beziehlich Paraderivat des Anilins dargestellt werden können. Anders ist es bei den sogenannten Metaderivaten der Chinolinreihe, die aus in der Metastellung substituirten Anilinen entstehen, da letztere bei der Glycerinreaction in zwei der Stellung nach verschiedene Chinoline übergehen können und gegenwärtig keine anderen Thatsachen vorliegen, welche es ermöglichen, für die wirklich erhaltenen die Stellung ausser Zweifel zu setzen.

So kann beispielsweise das *m*-Toluidin zwei verschiedene *m*-Toluchinoline geben:



m-Toluidin





m-Toluchinolin

von denen das der Formel 1 das wirkliche Metaderivat wäre, das der Formel 2 die Methylgruppe in jener Stellung besitzt, die nach dem Vorschlage von O. Fischer als ana-Stellung bezeichnet werden sollte.

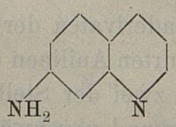
In der Hoffnung, zur Klärung dieser Frage beizutragen, versuchte ich die Glycerinreaction bei einem Amidochinolin

auszuführen, das ich der Freundlichkeit des Herrn geheimen Commercienrathes Siegle verdanke und das R. Laiblin im Laboratorium der Badischen Anilin- und Sodafabrik dargestellt hat; beiden Herren danke ich auch an dieser Stelle auf das Beste.

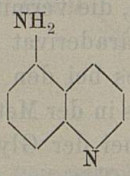
Dieses Amidochinolin erhielt H. Laiblin aus einem Nitrochinolin, das neben dem *o*-Nitrochinolin von Königs bei Nitrirung des Chinolins entsteht, es ist, wie H. Laiblin mir weiter mitgetheilt hat, identisch mit dem β-Amidochinolin von Riemerschmid und geht nach der Diazotirung in das β-Oxychinolin von O. Fischer und Riemerschmid über.

Vorausgesetzt, dass die Amidogruppe desselben mit Glycerin ähnlich reagire, wie die aromatischer Amine, konnten je nach der Stellung jener verschiedene Basen entstehen.

1



2



Hat das β-Amidochinolin die Stellung 2, so kann dasselbe bei der Glycerinreaction wohl nur in Phenanthrolin übergehen, besitzt es aber die Formel 1, dann kann es ebensogut Phenanthrolin, wie auch eine mit demselben isomere Base liefern, wenn die Schliessung des Pyridinringes nicht in der Ortho-, sondern in der Parastellung erfolgt.

Gelang es nun, die Bildung einer mit dem Phenanthrolin isomeren Base nachzuweisen, dann war die Stellung 1 für das β-Amido- und für das β-Oxychinolin zum Mindesten sehr wahrscheinlich gemacht.

Das β-Amidochinolin liefert nun mit Nitrobenzol, Glycerin und Schwefelsäure erhitzt in ziemlich guter Ausbeute Phenanthrolin (aus 5 Grm. etwa 3 Grm.), das durch seine physikalischen Eigenschaften, Schmelzpunkt der wasserfreien und krystallwasserhältigen Base, der Pikrinsäureverbindung, endlich Analyse des Chromates leicht erkannt werden konnte; eine zweite Base zu isoliren gelang aber nicht, die gewünschte Entscheidung muss daher auf anderem Wege versucht werden.

Immerhin hat der Nachweis einiges Interesse, dass die grosse Ähnlichkeit zwischen Chinolinderivaten und solchen der aromatischen Reihe sich auch in der Fähigkeit zeigt, abermals die Chinolin-Glycerinreaction einzugehen.

Das β-Amidochinolin habe ich in einer Ausbeute von etwa 50 Percent in ein Oxychinolin verwandelt, welches alle Eigenschaften des β-Oxychinolins zeigt. Ob letzteres mit meinem Metaoxychinolin identisch ist, halte ich für sehr fraglich. Die Differenzen im Schmelzpunkt sind sehr bedeutend (β-Oxychinolin 224—228 Riemerschmid, 223—224 Skraup, Metaoxychinolin 235 bis 238), das Metaoxychinolin zeigt grüne Fluorescenz, das β-Oxychinolin nicht, letzteres scheint weit luftempfindlicher und weit schwieriger ganz rein darstellbar zu sein, wie ersteres. Ebenso krystallisirt die Pikrinsäureverbindung des β-Oxychinolins stets in Blättern, die des Metaoxychinolins immer in Nadeln.

Über ein neues Resorcinblau.

Von **R. Benedikt** und **P. Julius.**

(Aus dem chemischen Laboratorium der technischen Hochschule in Wien.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 17. Juli 1884.)

Resorcin geht, wie bekannt, in Weselsky's Diazoresorcin über, wenn man seine ätherische Lösung mit rother rauchender Salpetersäure versetzt.

Lässt man dagegen eine Lösung von salpetrigsaurem Kali in concentrirter Schwefelsäure (Lieberman's Reagenz) auf eine ebensolche Resorcinlösung einwirken, so erhält man Weselsky's Diazoresorufin.

Von diesen beiden Farbstoffen ist ein dritter verschieden, welchen man beim Verschmelzen von Resorcin mit salpetrigsaurem Natron erhält.

55 Grm. Resorcin (1 Molekül) werden mit 18 Grm. salpetrigsaurem Natron (circa $^1/_2$ Molekül) gemischt und in einem geräumigen Kolben im Paraffinbade allmälig auf 130° erhitzt. Die Masse kommt in starkes Schäumen unter reichlicher Entwicklung von Ammoniak, wird intensiv blau und erstarrt. Man löst in wenig Wasser, filtrirt und salzt aus. Der Niederschlag, das Natronsalz des neuen Farbstoffes, kann aus wenig Wasser umkrystallisirt werden und wird dann in Form undeutlicher Krystalle erhalten, welche nach dem Trocknen an der Luft kupferrothen Reflex zeigen.

Die wässrige Lösung ist schmutzig blauviolett gefärbt. In absolutem Alkohol ist die Substanz schwer löslich, die Flüssigkeit ist rein blau. Zuweilen zeigt sie eine intensive grüne Fluorescenz, was offenbar von der Beimengung eines zweiten Farbstoffes herrührt. Aus einer mit Alkohol versetzten Lösung lässt sich der Farbstoff mit Äther in blauen Flocken fällen.

Aus der wässrigen Lösung scheidet sich beim Ansäuern der freie Farbstoff in dunkelrothen Flocken aus, die sich in Alkohol

leicht lösen und daraus durch Wasser wieder gefällt werden. In concentrirter Schwefelsäure löst er sich mit blauer Farbe.

Durch Zinkstaub und Alkali wird der Farbstoff leicht reducirt, die abfiltrirte Lösung färbt sich an der Luft sehr rasch wieder blau. Durch dieses Verhalten unterscheidet er sich von Weselsky's Diazoresorcin, welches bei der Reduction und Reoxydation in Diazoresorufin übergeht, dessen Lösung carmoisinroth mit zinnoberrother Fluorescenz ist.

Es ist uns bisher nicht gelungen, zum Färben geeignete Derivate dieses Körpers darzustellen. Auch von der Elementaranalyse desselben haben wir Abstand genommen, da davon vorläufig wenig Aufschluss zu erwarten war. Die Reaction als solche, die bisher ohne Analogon dasteht, schien uns interessant genug, um sie in aller Kürze mitzutheilen.

Erwähnt sei noch, dass sich beim Schmelzen von Resorcin mit salpetersaurem Harnstoff Diazoresorufin bildet, und dass sich das Orcin sowohl in dieser Reaction, als auch gegen salpetrigsaures Natron dem Resorcin ähnlich verhält.

Zur Bestimmung der Halogene organischer Körper.

(Mit 9 Holzschnitten.)

Von **Carl Zulkowsky** und **Carl Lepéz.**

Seitdem Kopfer in dem Platin einen bequemen Sauerstoffübertrager für die Elementaranalyse gefunden,[1] haben Andere diese werthvolle Eigenschaft des Platins noch weiter auszunützen gesucht. So unter Anderen Weidel und Schmidt für die Bestimmung des Schwefels organischer Körper[2] und einer von uns zur Ermittlung des nutzbaren Schwefels der Lamming'schen Masse und der Kiese.[3] Auf dieselbe Eigenschaft gründet auch Winkler sein Verfahren der Darstellung von Schwefelsäureanhydrid.

Wir stellten uns nunmehr die Frage, ob die Kopfer'sche Art der Verbrennung organischer Körper nicht etwa zur Bestimmung der Halogene verwerthet werden könnte. Diese Idee ist übrigens nicht neu und es hat bereits Kopfer diesbezügliche Versuche angestellt, welche aber von keinem günstigen Erfolge begleitet waren.[4] Trotz dieser wenig einladenden Ergebnisse hofften wir die Kopfer'sche Methode auch diesem Zwecke anpassen zu können.

Einleitende Versuche.

Kopfer benützte für seine Art der Elementaranalyse ein Gemisch von Asbest und Platinschwarz, Winkler empfahl zur Oxydation des Schwefeldioxyds platinirten Asbest und letzterer

---

[1] Zeitschrift für analyt. Chemie. 17. Jahrgang. S. 1.

[2] Berliner Berichte. 1877. S. 1131.

[3] Berichte der öst. Gesellschaft zur Förderung der chem. Industrie. 1881. S. 2.

[4] Zeitschrift für analyt. Chemie. 17. Jahrgang. S. 23.

bewährt sich in der That vortrefflich bei der Bestimmung des Schwefels; trotzdem ist die Anwendung von Asbest im vorliegenden Falle nicht unbedenklich. Es ist die Möglichkeit vorhanden, dass die Halogene von den basischen Bestandtheilen zum Theil zurückgehalten werden. Platinirter Asbest hat ausserdem die unangenehme Eigenschaft, bei längerem Gebrauche in ein Pulver zu zerfallen, dessen Anwendung so manche Schwierigkeit verursacht. Noch schlechter erwies sich mit Salzsäure ausgekochte und platinirte Chamotte, indem dieselbe die Halogene ziemlich stark zurückhält, so dass wir schliesslich zum Quarze greifen mussten. Gekörnter und platinirter Quarz bietet allerdings den Gasen keine so grosse Oberfläche dar als der faserige Asbest, allein er ist trotzdem wirksam genug, um die Verbrennung, bei Einhaltung gewisser Vorsichtsmassregeln, anstandslos durchzuführen.

Darstellung von platinirtem Quarz.

Reinster Quarzit wird ausgeglüht und im glühenden Zustande mit Wasser abgeschreckt, um ihn mürber und poröser zu gestalten. Die Stücke zerschlägt man in einem eisernen Mörser bis zur Grösse eines Hanfkornes, siebt das feine Pulver als auch die grösseren Stückchen ab und zieht das Brauchbare mit Salzsäure aus, um das anhaftende Eisen zu entfernen.

Zum Platiniren nimmt man auf 100 Theile gekörnten Quarz 4—5 Theile reinstes aus Platinsalmiak dargestelltes Platin,[1] löst dasselbe in Königswasser und dampft den Überschuss des letzteren auf dem Wasserbade ab. Der Rückstand wird in so viel Alkohol gelöst, dass diese Lösung eben hinreicht, den gekörnten Quarz zu bedecken. Nachdem der letztere mit der Platinlösung in einer Schale übergossen, wird der Alkohol auf dem Wasserbade verdampft und der Rückstand auf dem Sandbade zur völligen Trockniss gebracht. Hierauf wird derselbe in ein Rohr gefüllt und im Wasserstoffstrome ausgeglüht. Mit käuflichem Platinchlorid oder käuflichem Platin haben wir die schlimmsten Erfahrungen gemacht, weil dieselben stets Kupfer und Eisen enthalten und die Halogene zurückhalten.

[1] Der Platinsalmiak wird im Schiffchen in einem Glasrohr für sich erhitzt und erst darnach Wasserstoff darübergeleitet.

Wahrnehmungen bei der Verbrennung halogenhaltiger Kohlenstoffverbindungen vermittelst platinirten Quarzes.

Wenn man eine halogenhaltige organische Substanz in später zu beschreibender Weise im Sauerstoff und unter Zuhilfenahme von gekörntem platinirtem Quarze verbrennt, so lassen sich hierbei verschiedene Wahrnehmungen machen.

a) Ist die Substanz jodhaltig, so entweicht das Jod mit den sonstigen Verbrennungsproducten (Kohlensäure, Wasser) im freien Zustande. Die Abspaltung des Halogens kann möglicherweise mehrere Zwischenstadien durchlaufen, das Endresultat ist aber immer freies Jod, so dass man an der Farbe der auftretenden Dämpfe das Jod erkennt. Es gibt wohl keine einfachere und sicherere Methode, das Jod einer organischen Verbindung qualitativ nachzuweisen, als eben diese.

b) Ist die Substanz bromhaltig, so entweicht das Brom mit den sonstigen Verbrennungsproducten vorwiegend im freien Zustande (95—99%) und der kleine Rest als Bromwasserstoff.

c) Ist die Substanz chlorhaltig, so entweicht das Chlor theils als solches, theils als Chlorwasserstoffsäure. Obwohl das Verhältniss beider nicht ermittelt wurde, so ist es aus theoretischen und sonstigen Gründen sehr wahrscheinlich, dass die Wasserstoffverbindung dieses Halogens sehr schwer verbrennt und daher in grösserer Menge auftreten dürfte.

Wenn das Halogen nur im freien Zustande oder nur als Wasserstoffverbindung auftritt, so ist dessen Bestimmung sehr leicht durchführbar. Man braucht eben nur ein solches Absorptionsmittel vorzuschlagen, welches für die eine oder die andere Form des Halogens geeignet ist. Weit schwieriger gestaltet sich die Sache, wenn das Halogen im freien Zustande und als Wasserstoffverbindung auftritt. In diesem Falle ist man in der Wahl der Absorptionsmittel ausserordentlich beschränkt und es ist fast zu verwundern, dass uns die Auffindung einer hiefür brauchbaren Substanz gelang. Die Schwierigkeit lässt sich begreifen, wenn man bedenkt, dass dieses Absorptionsmittel sowohl das freie als

auch das gebundene Halogen in eine einheitliche Substanz überführen muss, welche eine genaue quantitative Bestimmung desselben leicht zulässt.

Über die Absorptionsmittel zur Bestimmung der Halogene.

Ist die Substanz jodhaltig, so kann zum Auffangen des freien Jods eine Lösung von Jodkalium benützt werden. In diesem Falle gestaltet sich die Bestimmung des Jods ungemein einfach, indem der Gehalt dieser Lösung auf massanalytischem Wege mit thioschwefelsaurem Natron ermittelt werden kann.

Ein zweites, auch für die anderen Halogene verwendbares Absorptionsmittel ist eine mit Ammoniak versetzte Lösung von Wasserstoffhyperoxyd. Letzteres soll möglichst rein, vornehmlich chlorfrei sein und liefert dasselbe die Firma H. Trommsdorff in Erfurt als 3% Lösung, welche im kühlen und dunklen Raume aufbewahrt werden muss, um eine Zersetzung möglichst hintanzuhalten.[1] Eine Untersuchung dieses Präparates ergab einen sehr kleinen, aber doch bestimmbaren Chlorgehalt, so dass man für genaue Bestimmungen denselben in Rechnung bringen muss.

Es ergaben 25 Cc. 0·0032 Grm. Chlorsilber, und wenn man für die Absorption dieses Volum benöthigt, so wird das Gewicht des Chlorsilbers von dem Gewichte der erhaltenen Halogen-Silberverbindung in Abzug gebracht.

Wenn das Wasserstoffhyperoxyd durch längeres Lagern seinen Gehalt merklich eingebüsst hat, was man durch eine einfache Titration nach Aschoff[2] leicht ermitteln kann, so muss für die Absorption eine grössere Menge verwendet werden. Die Reaction, welche das Jod auf das Absorptionsmittel ausübt, vollzieht sich in zwei Phasen, zum Beispiel:

$$J_2 + H_2O_2 = 2HJ + O_2$$
$$2JH + 2NH_3 = 2NH_4J.$$

Das Jod verschwindet augenblicklich unter Auftreten von Sauerstoffbläschen. Man hat nur Sorge zu tragen, dass eine

[1] Am 1. Mai enthielt das frische Präparat 3·28% und am 8. Juli waren noch 1·94% Wasserstoffsuperoxyd vorhanden.

[2] Fresenius quant. Analyse. 6. Auflage. S. 584.

genügende, etwa die doppelte oder dreifache Menge von Hyperoxyd in der vorgeschlagenen Flüssigkeit enthalten sei.

Ist die zu untersuchende Substanz brom- oder chlorhaltig, so kann man als Absorptionsmittel nur die mit Ammoniak versetzte Lösung des Wasserstoffhyperoxyds gebrauchen.

Das Brom und Chlor treten wie bekannt im freien Zustande und als Hydrüre auf. Erstere reagiren auf das Hyperoxyd wie das Jod, letztere verbinden sich einfach mit dem Ammoniak. Das Endergebniss besteht in der Bildung von Brom- und Chlorammonium.

Aus allen diesen Flüssigkeiten lässt sich das Halogen auf bekannte Weise mit salpetersaurem Silber herausfällen und dessen Menge bestimmen.

Zur quantitativen Bestimmung sämmtlicher Halogene ist wohl noch ein zweites Absorptionsmittel denkbar, welches wir aber bis jetzt noch nicht versucht haben, weil dasselbe keine so grosse Genauigkeit zulassen dürfte. Dasselbe wäre eine titrirte Lösung von Ätzkali oder Ätznatron. Wendet man eine gemessene und überschüssige Menge solcher Lösungen an, so wirkt das Chlor je nach der Concentration und Temperatur auf zweifache Weise ein:

I.

$$2KOH + 2Cl = KCl + KOCl + H_2O$$

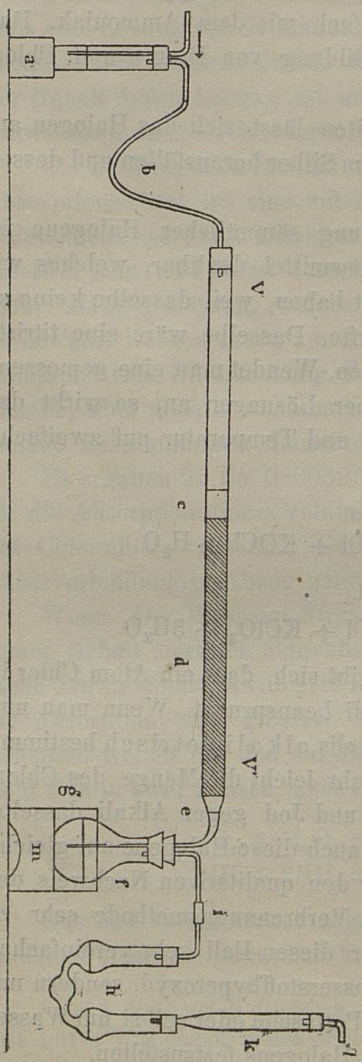
II.

$$6KOH + 6Cl = 5KCl + KClO_3 + 3H_2O$$

Aus diesen Gleichungen ergibt sich, dass ein Atom Chlor in beiden Fällen ein Molekül Ätzkali beansprucht. Wenn man nun den überschüssigen Rest des Ätzkalis alkalimetrisch bestimmt, so lässt sich durch Rechnung sehr leicht die Menge des Chlors bestimmen. Nachdem das Brom und Jod gegen Alkali dasselbe Verhalten zeigen, so liessen sich auch diese Halogene auf gleiche Weise bestimmen. Aber auch für den qualitativen Nachweis des Broms und des Chlors ist die Verbrennungsmethode sehr zu empfehlen, da sich dieselbe für diesen Fall sehr vereinfachen lässt. Man braucht hiefür kein Wasserstoffhyperoxyd, sondern nur eine chlorfreie Lösung von Soda, Pottasche oder selbst nur Wasser vorzuschlagen, um die Natur des Halogens festzustellen.

Beschreibung des Verbrennungs- und Absorptionsapparates.

Nachdem sich die halogenhaltigen Kohlenstoffverbindungen bei der Verbrennung ungleich verhalten, das Jod im freien Zustande, das Brom und Chlor hingegen theils als solche, theils als Hydrüre auftreten, so verwendet man nicht in allen Fällen denselben Verbrennungs- und Absorptionsapparat, obzwar sich der Unterschied bei ersterem nur auf die Dimensionen beschränkt. Ebenso sind verschiedenartige Hilfsvorrichtungen nöthig, je nachdem die Substanz fest oder flüssig, leicht oder schwer flüchtig ist.



Die Einrichtung des gewöhnlichen Apparates ergibt sich aus Fig. 1.

a Indicator mit Wasser gefüllt, welcher mit dem Sauerstoffgasometer in Verbindung steht und die Stärke des Gasstromes anzuzeigen hat.

b Verbindungsschlauch.

VV' Verbrennungsrohr aus schwer schmelzbarem Glase, welches zu einer langen, nach abwärts gebogenen Spitze ausgezogen erscheint. Darin ist:

c Eine Platinblechrolle, um dem gekörnten Platinquarz einen Halt zu geben.

d Platinirter Quarz.

e Ein lockerer Pfropf von langfaserigem Asbest, um das Verstäuben von Platin zu verhüten.

f Ein Kölbchen, etwa 80—100 Cc. fassend.

g Ein kleines Glasschälchen, welches mit kalten Wasser gefüllt wird, um einer Erhitzung und der hiedurch bewirkten Zersetzung des Wasserstoffsuperoxydes vorzubeugen.

h Peligotröhre mit dem Kölbchen durch ein kurzes Kautschuckröhrchen *i* verbunden.

k Rohraufsatz, mit Glaswolle gefüllt und bei *l* mit einem kleinen Glasröhrchen versehen.

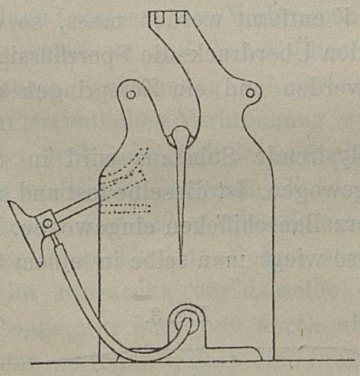
m Ein Steg aus Pappendeckel oder dünnen Brettchen zur Unterstützung.

f, *h* und *k* dienen zur Absorption.

Zum Erhitzen des Verbrennungsrohres wird ein Erlenmeyer'scher (nicht Glaser'scher) Ofen verwendet. Nachdem dasselbe kürzer als der Ofen ist, so muss diejenige Thonrinne, auf welcher das Rohrende *V* aufruht, hinweggenommen werden. Ein kürzerer Ofen wäre jedenfalls zweckmässiger, da dieses Rohrende innerhalb des Ofens schwerer zugänglich ist und deshalb Unbequemlichkeiten in der Handhabung verursacht.

Das Verbrennungsrohr wird in den Ofen so eingesetzt, dass das rechtsseitige Ende mit der abgebogenen Spitze möglichst wenig herausragt, damit der Asbestpfropf ins Glühen kommen kann. Leider reicht bei dem Erlenmeyer'schen Ofen die Brennerreihe nicht so weit, so dass man genöthigt ist, einen separaten Bunsen'schen Brenner seitlich einzuschieben, der sich zwischen den Verbindungsstangen festklemmt und in dieser Lage ohne jedwede Stütze erhält, wie dies aus folgender rechtsseitiger Ansicht hervorgeht. (Fig. 2.) Das Gas für denselben kann dem Gasrohre des Ofens am rechten Ende entnommen werden.

Fig. 2.



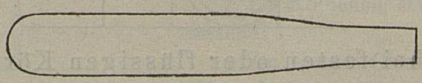
Verfahren bei festen oder flüssigen Körpern, welche schwer flüchtig sind.

Man beginnt die Analyse mit der Füllung des Absorptionsapparates. Zu diesem Zwecke bereitet man sich die zu dem Ver-

suche nöthige Menge der Absorptionsflüssigkeit, indem man 25—30 Cc. Wasserstoffsuperoxyd (von circa 3% Gehalt) mit 5 Cc. concentrirtem Ammoniak vermischt und mit diesem Gemenge sowohl das Kölbchen *f* und die Peligotröhre *h* beschickt, als auch die im Rohraufsatz *k* befindliche Glaswolle tränkt. Enthält das Wasserstoffsuperoxyd bestimmbare Mengen von Chlor, so muss natürlich mit gemessenen Mengen desselben gearbeitet und das Resultat in früher beschriebener Art corrigirt werden. Hierauf wird die Spitze des Verbrennungsrohres mit dem Kölbchen so vereinigt, dass dieselbe in die Flüssigkeit eintaucht. Das Kölbchen wird in die kleine, mit kaltem Wasser gefüllte Glasschale eingesenkt und das Ganze auf den Steg gesetzt. Hat man das Verbrennungsrohr in die richtige Lage gebracht, das heisst so tief als möglich in den Ofen eingesetzt, so wird das Stück *ce* angeheizt und zum hellen Rothglühen gebracht. Während des Anheizens lässt man entweder das Rohrende *V* offen und dann kann man die Peligotröhre gleich von Anfang an mit dem Kölbchen *f* fest verbinden, oder man schliesst *V* und leitet einen langsamen Sauerstoffstrom hindurch; dann muss jedoch die Peligotröhre erst mitverbunden werden, wenn die Substanz bereits in das Rohr eingeführt ist. Es setzt nämlich die Sperrflüssigkeit in *h* und *k* dem Gasstrome einen Widerstand entgegen und dieser bewirkt ein Anwachsen des Druckes in *f*. Da nun beim Einführen der Substanz der Stöpsel bei *V* entfernt werden muss, so würde in diesem Momente durch den Überdruck die Sperrflüssigkeit in das Rohr empor gehoben werden und ein Zerspringen desselben herbeiführen.

Die zu analysirende Substanz wird in einer Menge von $^1/_4$—$^1/_2$ Grm. abgewogen. Ist dieselbe fest und schwer flüchtig, so wird sie in ein Porzellanschiffchen eingewogen. Ist sie flüssig und schwer flüchtig, so wiegt man selbe in einem Glasröhrchen ab,

Fig. 3.



welches beistehend (Fig. 3) in Naturgrösse abgebildet ist und welches man bei der Wägung und dem Transporte mit einem

Kautschuckröhrchen mit eingestecktem Glasstabe verschlossen hält. Auch lässt sich statt dessen ein Röhrchen mit eingeschliffenem Stöpsel verwenden. Selbstverständlich dürfen diese Verschlussvorrichtungen nicht mit der Flüssigkeit in Berührung kommen, weil sie nicht in das Verbrennungsrohr eingeführt werden; ferner muss die Füllung mit Hilfe einer feinen Saugpipette erfolgen. Aus Kügelchen mit capillarer Spitze, wie sie sonst bei der Elementaranalyse von Flüssigkeiten üblich sind, kann kein gleichförmiges und ruhiges Verdampfen erzielt werden; daher sind dieselben hier nicht anwendbar.

Sollte die Substanz fest, aber doch so weit flüchtig sein, dass nach der Abwage bis zur Einführung in das Verbrennungsrohr ein wägbarer Verlust zu erwarten stünde, so benützt man zum Wägen ebenfalls obiges Röhrchen.

Wurde die Substanz in ein Röhrchen eingewogen, so wird dasselbe unmittelbar vor der Einführung in das Verbrennungsrohr geöffnet und auf ein Porzellanschiffchen etwas schräg gestellt. Die Beschickung des Verbrennungsrohres erfolgt immer dann, sobald die Schichte des platinirten Quarzes gehörig glüht. Das bereit gehaltene Schiffchen wird darnach so weit eingeschoben, dass dasselbe 8—10 Ctm. von der Platinblechrolle entfernt ist, das Rohrende *V* sofort geschlossen und falls dies nicht schon früher geschehen, das Peligotrohr sammt Aufsatz mit dem Kölbchen *f* verbunden. Sodann leitet man dem Verbrennungsrohre per Minute circa 25 Cc. Sauerstoff zu und behält diese Geschwindigkeit während der ganzen Verbrennung bei. Sobald bei *l* Sauerstoff austritt, kann zur eigentlichen Verbrennung geschritten werden. Man zündet je nach der Flüchtigkeit der zu analysirenden Substanz in grösserer oder geringerer Entfernung links vom Schiffchen ein kleines Flämmchen an und bedeckt das Rohr an dieser Stelle mit einem Ziegel. Der übrige Theil des Rohres, soweit dasselbe nicht erhitzt wird, bleibt unbedeckt, um dasselbe möglichst kalt zu erhalten. Die Temperatur wird nun durch allmählige Vergrösserung der Flamme so regulirt, dass eine langsame und gleichförmige Verdampfung oder Zersetzung der eingeführten Substanz stattfindet.

In keinem Falle darf die Flüssigkeit oder die geschmolzene Substanz ins Sieden kommen, da sonst der Versuch unbe-

dingt verloren ist, eventuell auch eine Explosion stattfinden kann.[1]

Bei der Regulirung der Temperatur leistet auch das Vertauschen der heisseren Ziegeln, welche den glühenden Theil des Rohres bedecken, gegen die kälteren, die sich über der Substanz befinden, oft gute Dienste. Specielle Regeln lassen sich hier selbstverständlich nicht aufstellen, da Körper von verschiedenem Siedepunkte und verschiedener Zersetzbarkeit ein abweichendes Arbeiten verlangen.

Man hat sich stets gegenwärtig zu halten, dass die Verbrennung nur mit dem zugeleiteten Sauerstoff bewirkt wird, dass somit dieser in jedem Momente überschüssig sein muss.

Tritt einmal der Fall ein, dass mehr flüchtige Producte entwickelt werden, als der zuströmende Sauerstoff zu verbrennen vermag, so ist das Überdestilliren unverbrannter Substanz unausweichlich. Den Eintritt der Destillation erkennt man sofort an dem rechten Rohrende, welches sich mit den Destillationsproducten beschlägt; auch nehmen die Austrittsgase einen eigenthümlichen brenzlichen Geruch an, der trotz der Gegenwart des Ammoniaks erkennbar ist.

Der Beginn der Verbrennung ist bei jodhaltigen Substanzen durch die violette Färbung der Austrittsproducte, bei brom- und chlorhaltigen Körpern durch das Auftreten von Nebeln oberhalb der Absorptionsflüssigkeit charakterisirt. Bei Jodverbindungen macht sich die Nebelbildung nur sehr schwach bemerkbar. Zum Zurückhalten dieser Nebel dient die Glaswolle, ohne welche diese Verbrennungsmethode überhaupt gar nicht durchführbar wäre. Die Austrittsgase, welche dieselbe passiren, dürfen natürlich nicht die geringste Spur eines Nebels zeigen.

Obwohl diese Nebel die Verdichtung erschweren, so sind sie anderseits eine willkommene Erscheinung, weil sie den Beginn und das Ende der Verbrennung anzeigen. Deshalb wählten wir Ammoniak und kein Ätzkali, auch wenn selbes leicht chlorfrei zu beschaffen wäre.

[1] Dieser Gefahr kann übrigens dadurch vorgebeugt werden, dass man den sonst leeren Raum zwischen Schiffchen und Platinrolle mit gekörntem Quarz anfüllt.

Die Verkohlung, Verdampfung oder Verbrennung der Substanz kann in den meisten Fällen mit einer einzigen Flamme zu Ende geführt werden; selten wird noch eine zweite, dem Schiffchen nähere Flamme nothwendig sein.

Ist alle Substanz verbrannt, so bringt man auch den, bisher nicht erhitzten Theil des Rohres zum Glühen und wartet so lange, bis die in das Kölbchen *f* eintretenden Gasblasen keine Nebelbildung mehr bewirken. Dieser Punkt ist, von dem Momente an gerechnet, wo das ganze Rohr glüht, bei Jodverbindungen in circa 10 Minuten, bei Bromverbindungen in circa 15 Minuten erreicht. Bei chlorhaltigen Substanzen macht sich ein grosser Unterschied bemerkbar, weil die, wenn auch schwache Nebelbildung noch nach $^1/_2$—1 Stunde wahrnehmbar ist. Das Platin scheint nach Allem das Chlor oder die Chlorwasserstoffsäure mit grosser Kraft zurückzuhalten; man muss sich also begnügen, als Ende der Operation jenen Zeitpunkt anzusehen, bei welchem die Nebelbildung auf ein gewisses Minimum gesunken ist.

Verfahren bei leichtflüchtigen Flüssigkeiten.

Dieselben lassen sich nicht direct in das Rohr einführen, weil trotz aller Gegenmassregeln eine stärkere Verdampfung stattfindet, als der Sauerstoffzufuhr entspricht. Nach mehrfachen missglückten Versuchen wählten die Verfasser das nachfolgend beschriebene Verfahren, welches auch in diesem Falle ein vollkommen sicheres Arbeiten gestattet.

Das Princip desselben besteht darin, dass ausserhalb des Verbrennungsrohres über die zu analysirende Flüssigkeit ein regulirbarer, langsamer Sauerstoffstrom geleitet wird. Der mit Flüssigkeitsdampf beladene Sauerstoff tritt mit einem stärkeren und überschüssigen Sauerstoffstrom gleichzeitig in das Rohr zur Verbrennung ein.

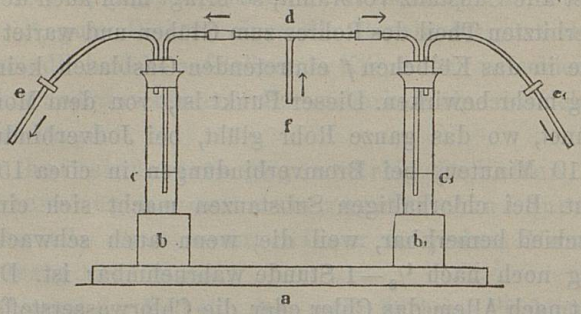
Hiezu sind folgende Geräthe erforderlich:

A. Vorrichtung zur Zweitheilung des Sauerstoffstromes (Fig. 4).

Der Sauerstoff des Gasometers tritt vermittelst eines Schlauches bei *f* in das Gabelrohr ein, theilt sich in demselben in zwei Ströme, von welchen einer durch *c*, der zweite durch c_1 geführt wird. Der Austritt erfolgt bei *e* und e_1, und zwar in ver-

schiedener Stärke, je nachdem man den einen oder den andern Zweigstrom stärker drosselt. Dadurch lässt sich die Verdampfungsgeschwindigkeit der zu analysirenden Flüssigkeit vollkommen beherrschen.

Fig. 4.



a Holzbrettchen.

bb' Ausgehöhlte Korkstöpsel, welche als Träger dienen.

c Eprouvette mit Wasser gefüllt und als Indicator dienend.

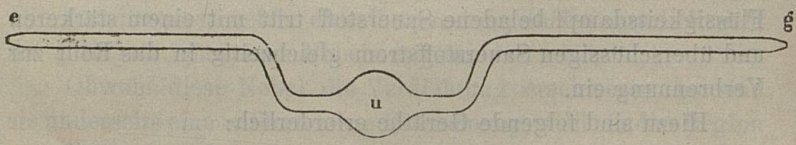
c_1 Eprouvette zu gleichem Zwecke, mit Schwefelsäure gefüllt; ist für denjenigen Sauerstoffstrom bestimmt, welcher über die Substanz geleitet wird. Die Schwefelsäure trocknet denselben und verhütet einen Beschlag von Feuchtigkeit in dem Flüssigkeitsbehälter.

d Gabelrohr für die Zweitheilung des Sauerstoffstromes.

ee' Kautschuckröhrchen mit Schraubenquetschern, welche mit dem Stöpsel des Verbrennungsrohres communiciren.

B. Kugelröhrchen zum Abwägen der Substanz in beistehend gezeichneter Form und halber Grösse (Fig. 5). Dasselbe wird aus einem Glasröhrchen von passender Stärke durch Aufblasen des mittleren Theiles *n* und nachheriges Biegen und Ausziehen hergestellt.

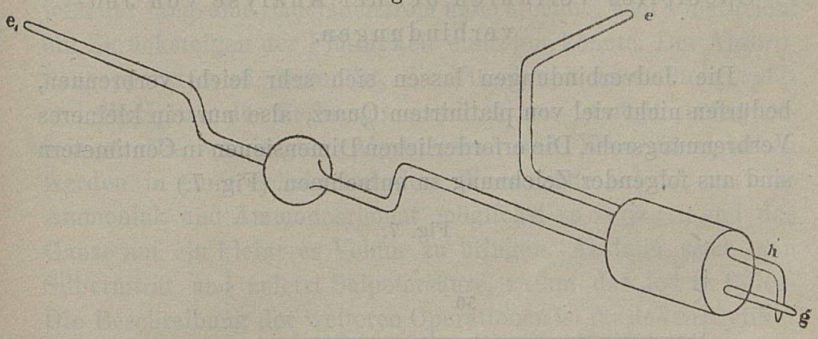
Fig. 5.



Man bestimmt die Tara des Kugelröhrchens, saugt mit Hilfe eines Schlauches eine passende Menge der fraglichen Flüssigkeit ein und trocknet den in dieselbe eingetauchten Theil durch gelindes Erwärmen über einer heissen Platte. Die beiden Endspitzen werden zugeschmolzen, das gefüllte Kugelrohr gewogen und hieraus ergibt sich das Gewicht der eingeführten Flüssigkeit.

Die Zweitheilung des Sauerstoffstromes erfordert, dass der Stöpsel des Verbrennungsrohres mit zwei Bohrungen versehen ist. In die eine kommt das Kugelrohr, dessen Spitzen vorher mit einem Diamant geritzt wurden, in die zweite ein dickwandiges Röhrchen, dessen Ende *h* (Fig. 6) so weit abgebogen wird, dass beim Drehen desselben in der Bohrung die Spitze *g* erfasst werden kann, ohne die Wand des Verbrennungsrohres zu streifen. Zur

Fig. 6.



Vornahme der Verbrennung werden die Absorptionsapparate in schon beschriebener Weise gefüllt und vorgelegt. Das Verbrennungsrohr wird mit dem ausgerüsteten Stöpsel geschlossen und die beiden Röhrchen *eh* und $e_1 g$ mit dem Apparate zur Zweitheilung des Sauerstoffstromes verbunden. Man leitet anfänglich nur durch *eh* einen langsamen Sauerstoffstrom zu. Die Quarzschichte wird hierauf angeheizt und sobald der Absorptionsapparat mit Sauerstoff gefüllt ist, kann die Verbrennung beginnen. Man verstärkt zunächst den Sauerstoffstrom auf das übliche Mass, dreht das Zuführungsrohr *eh* so weit, dass die Spitze *g* abbricht, worauf man dasselbe wieder in seine frühere Lage bringt. Ebenso wird die zweite Spitze des Kugelrohres e_1, welche im Kautschukschlauche steckt, abgebrochen. Der Quetschhahn dieses Schlauches wird nun vorsichtig so weit gelüftet, dass ein sehr langsamer Sauerstoffstrom die Kugelröhre passirt und in dem zugehörigen Indicator eine Blase in etwa 2—3 Secunuen auftritt. Nunmehr ist die Verbrennung in Gang gesetzt, welche weiter keine besondere Aufmerksamkeit erfordert. Ist die Substanz in dem Kugelrohr bis auf einen kleinen Rest verdampft, so kann selbstverständlich der dasselbe passirende Sauerstoffstrom verstärkt

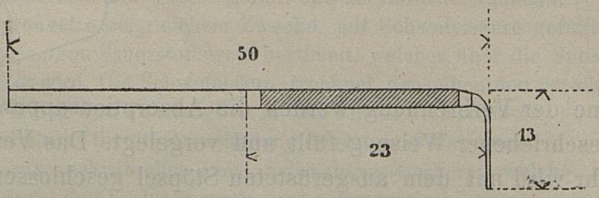
werden. Ist jeder Rest von Flüssigkeit verschwunden, so lässt man die Hauptmenge des Sauerstoffes in die Kugelröhre eintreten, während man den andern Zweigstrom reducirt. Nunmehr wird das ganze Verbrennungsrohr angeheizt und die Verbrennung wie sonst zu Ende geführt.

Nach diesem Verfahren wurden folgende Substanzen analysirt: Jodmethyl, Jodäthyl und Bromäthyl. (S. Beleganalysen.)

Specielles Verfahren bei der Analyse von Jodverbindungen.

Die Jodverbindungen lassen sich sehr leicht verbrennen, bedürfen nicht viel von platinirtem Quarz, also nur ein kleineres Verbrennungsrohr. Die erforderlichen Dimensionen in Centimetern sind aus folgender Zeichnung zu entnehmen. (Fig. 7.)

Fig. 7.



Nach Beendigung der Verbrennung verlangsamt man den Gasstrom und lässt das Rohr etwas erkalten, bevor man zur Entleerung der Vorlagen schreitet. Ein Theil des Jods setzt sich in der nach abwärts gebogenen Spitze in Form kleiner Krystalle an. Um diese herabzuspülen und rasch in Lösung zu bringen, bläst man mit Hilfe eines bei *l* (s. Fig. 1) angesetzten Kautschukröhrchens vorsichtig Luft ein, so dass die Superoxydlösung in die Spitze emporsteigt. Sobald man zu blasen aufgehört, sinkt die Flüssigkeit rasch wieder zurück und reisst gleichzeitig die lockerer haftenden Jodtheilchen mit sich. Diese lösen sich nun leicht unter lebhafter Sauerstoff-Entwicklung auf. Das Ausspülen wird so lange wiederholt, bis alles Jod entfernt und in Lösung überführt ist. Sollte der Fall eintreten, dass nicht genug Superoxyd vorhanden wäre, um sämmtliches Jod zu lösen, so wird die Peligotröhre abgelöst, der Stopfen des Kolbens gelüftet, etwas Superoxyd zugesetzt und direct in denselben Luft bei *i* mittelst

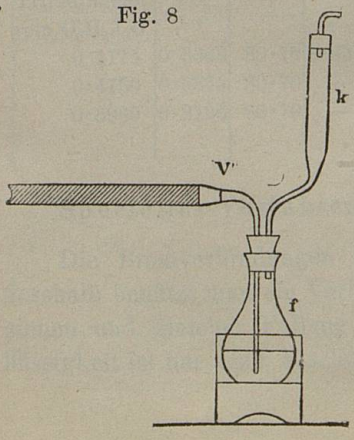
eines Schlauches eingeblasen. Die Genauigkeit des Resultats wird bei ungenügender Menge von Superoxyd nicht beeinträchtigt, weil durch Einwirkung von Jod auf das jedenfalls überschüssige Ammoniak kein Jodat gebildet wird, sondern Jodstickstoff, eventuell Jodamin entsteht, welche bei weiterem Zusatze von Superoxyd Jodammonium liefern.

Ist das Ausspülen der Rohrspitze beendet, so wird der Absorptionsapparat von dem Verbrennungsrohre entfernt und erst jetzt der langsame Sauerstoffstrom unterbrochen, weil sonst leicht ein Zurücksteigen der Flüssigkeit eintreten könnte. Der Absorptionsapparat wird demontirt, die Flüssigkeit zusammengespült und die Spitze des Verbrennungsrohres aus- und inwendig gereinigt. Die vereinigten Absorptions- und Waschflüssigkeiten werden in einer Schale auf dem Wasserbade erhitzt, um das Ammoniak und Ammoncarbonat möglichst zu verjagen und das Ganze auf ein kleineres Volum zu bringen. Alsdann setzt man Silbernitrat und zuletzt Salpetersäure, zu um das Jod zu fällen. Die Beschreibung der weiteren Operationen ist für den Analytiker überflüssig.

Nachdem das Jod bei der Verbrennung quantitativ als solches erhalten wird, so lässt sich die Jodbestimmung dadurch wesentlich vereinfachen, dass man statt des Superoxydes und Ammoniaks Jodkalium vorschlägt und das aufgenommene Jod massanalytisch bestimmt.

Der hiefür erforderliche Absorptionsapparat (Fig. 8) erhält folgende Einrichtung:

Fig. 8



V' Ende des Verbrennungsrohres.
f Kölbchen in früherer Grösse mit 20—25 Cc. einer 20procentigen Jodkaliumlösung gefüllt.
k Rohraufsatz mit Glaswolle beschickt, die mit derselben Jodkaliumlösung befeuchtet wird.

Das rechtsseitige Abbiegen des Rohres *k* hat den Zweck, dasselbe der Ofenhitze möglichst zu entziehen. Statt dessen könnte man auch zwischen Ofen und Rohr einen Schirm aus Pappe einschalten.

Ist die Verbrennung beendet, so wird zum Lösen der in der Rohrspitze befindlichen Jodkrystalle bei langsamem Sauerstoffstrome ebenfalls Luft eingeblasen. Die braune Jodlösung sammt Waschflüssigkeit wird dann mit $^1/_{10}$ thioschwefelsaurem Natron in bekannter Art titrirt. Im Nachstehenden sind die Ergebnisse der Beleganalysen verzeichnet, wobei bemerkt werden muss, dass es oft sehr schwierig war, geeignete Substanzen in absolut reinem Zustande zu erhalten. In solchen Fällen wurde der Jodgehalt nicht durch Rechnung, sondern durch die bisher anerkannt beste Methode von Carius ermittelt. Die aus der Theorie oder nach Carius gefundenen Zahlen stimmen mit den durch Verbrennung gefundenen auf das Beste überein, wie dies aus nachfolgender Tabelle hervorgeht.

Einwage in Grammen	Jodgehalt				Durch Verbrennung gefunden			
	Theoretisch		nach Carius		Gewichtsanalytisch		Massanalytisch	
	gr.	%	gr.	%	gr.	%	gr.	%
Jodoform rein, CHJ_3								
0·5556	0·5373	96·70	—	—	0·5375	96·74	—	—
0·5542	0·5359	96·70	—	—	0·5361	96·72	—	—
0·3254	0·3147	96·70	—	—	—	—	0·3152	96·86
Jodoform käuflich								
0·3292	—	—	0·3156	95·88	—	—	—	—
0·3954	—	—	—	—	0·3795	95·98	—	—
0·3268	—	—	—	—	0·3136	95·96	—	—
Jodmethyl rein, CH_3J.								
0·5060	0·4525	89·43	—	—	0·4523	89·39	—	—
0·4806	0·4298	89·43	—	—	—	—	0·4305	89·58
Jodäthyl käuflich								
0·5034	—	—	0·4069	80·81	—	—	—	—
0·2208	—	—	—	—	0·1783	80·75	—	—
0·3168	—	—	—	—	0·2557	80·70	—	—
Jodamyl rein, $C_5H_{11}J$.								
0·3346	0·2145	64·11	—	—	0·2147	64·17	—	—
0·3478	0·2230	64·11	—	—	—	—	0·2232	64·16
Trijodphenol rein, $C_6H_3J_3O$.								
0·4174	0·3368	80·70	0·3356	80·41	—	—	—	—
0·4750	0·3833	80·70	—	—	0·3825	80·53	—	—
0·3960	0·3196	80·70	—	—	—	—	0·3190	80·55

Specielles Verfahren bei Bromverbindungen.

Die Bromverbindungen verbrennen auch ziemlich leicht, desshalb benützt man ein Verbrennungsrohr von gleichen Dimensionen und gleicher Füllung wie beim Jod. Als Absorptionsflüssigkeit ist nur eine Mischung von Wasserstoffsuperoxyd und

Ammoniak anwendbar, welche in derselben Menge wie beim Jod verwendet werden.

Einwage in Grammen	Bromgehalt				Durch Verbrennung gefunden	
	Theoretisch		nach Carius			
	gr.	%	gr.	%	gr.	%
Bromoform rein, $CHBr_3$.						
0·4870	0·4620	94·86	0.4619	94·85	—	—
0·4860	0·4610	94.86	0.4607	94·80	—	—
0·4026	0·3819	94·86	—	—	0·3807	94·57
0·3062	0·2905	94.86	—	—	0·2893	94·50
Bromäthyl käuflich						
0·3664	—	—	0·2676	73·04	—	—
0·3410	—	—	—	—	0·2479	72·70
0·4450	—	—	—	—	0·3226	72·50
Brombenzol rein, C_6H_5Br.						
0·2956	0·1506	50·94	—	—	0.1502	50·81
0·3394	0·1729	50·94	—	—	0·1729	50·95
Dibrombenzol rein, $C_6H_4Br_2$.						
0·3688	0·2500	67·78	—	—	0·2503	67·86
0·3100	0·2101	—	—	—	0·2103	67·83
Tribromphenol rein? $C_6H_3Br_3O$.						
0·2748	0·1992	72·50	0·1988	72·34	—	—
0·3800	0·2755	72·50	—	—	0·2738	72·04
0·3772	0·2735	72·50	—	—	0·2716	72·02
Bromwasserstoffsaures Tetrabrommethylaurin, rein, $(C_{20}H_{12}Br_4O_{31}HBr) + aq$						
0·2012	0·1119	55·62	—	—	0·1118	55·58
0·3042	0·1692	55·62	—	—	0·1694	55·69

Wenn die Substanz bromreich ist, so lässt sich das Brom an der Farbe der Verbrennungsproducte erkennen.

Wenn das Wasserstoffsuperoxyd in unzureichender Menge angewendet wird, so bildet sich wahrscheinlich etwas Bromat und dieses wird durch späteren Zusatz von Hyperoxyd nicht reducirt; es ist also eine Reparatur wie bei Jod nicht möglich.

Die vereinigten Absorptions- und Waschflüssigkeiten werden wie beim Jod concentrirt und das Brom in gleicher Weise gefällt.

Aus den angeführten Beleganalysen ist zu ersehen, dass die Verbrennungsmethode auch hier gute Resultate gibt.

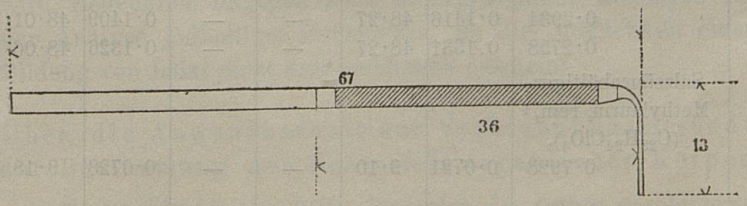
Specielles Verfahren bei Chlorverbindungen.

Die Verbrennung von Jod- und Bromverbindungen geht bei erlangter Übung sehr gut von Statten und beansprucht nach der Natur der Substanz $^1/_2$ bis 2 Stunden in den weitesten Grenzen. Weit schwieriger gestaltet sich die Sache bei Chlorverbindungen, welche im Allgemeinen schwerer verbrennen und ausserdem wird das Chlor oder die Salzsäure von dem Platin hartnäckig zurückgehalten, so dass die Verdrängung dieser Gase durch den Sauerstoff viel Zeit beansprucht und doch nicht bis auf Null beendet werden kann.

Kopfer konnte Paradichlorbenzol nur unter Mitanwendung von Silber verbrennen, um auf diese Art die Menge des Kohlenstoffes und des Wasserstoffes zu bestimmen.[1] Will man eine totale Verbrennung ohne Silber zuwege bringen, so muss man eine grössere Menge von platinirtem Quarz, eine merklich höhere Temperatur und somit auch ein längeres und weiteres Verbrennungsrohr anwenden.

Die Dimensionen desselben in Centimetern sind aus folgender Zeichnung (Fig. 9) zu entnehmen.

Fig. 9.



Die Weite des Glasrohres hat etwa 16 Mm. zu betragen; dies hat zur Folge, dass die flüchtigen Producte verhältnissmässig

[1] Zeitschrift für analyt. Chemie, 17. Jahrg. S. 23.

längere Zeit einer höheren Temperatur ausgesetzt bleiben. Als Absorptionsflüssigkeit verwendet man Wasserstoffsuperoxyd und Ammoniak in Mengen wie bei Jod und Brom. Ist Ersteres nicht ausreichend, so bildet sich etwas Chlorat, welches durch nachträglichen Zusatz von Hyperoxyd nicht reducirt wird; daher auch hier eine Reparatur ausgeschlossen ist.

Ist die Verbrennung beendet, so muss man, wie schon früher bemerkt wurde, noch so lange Sauerstoff hindurchleiten, bis die Gasblasen, welche aus der Flüssigkeit emporsteigen, nur eine sehr schwache Nebelbildung verursachen. Dies dauert circa eine Stunde, somit erfordert die Verbrennung hier einen Zeitaufwand von 2 bis 3 Stunden. Salzsaure organische Verbindungen ergeben keine solchen Schwierigkeiten. Salzsaures Methylaurin z. B. verbrannte leicht und die Nebelbildung schwand gänzlich bei einhalbstündigem Durchleiten von Sauerstoff nach beendeter Verbrennung.

In nachstehender Tabelle sind die mit Chlorverbindungen erzielten Resultate verzeichnet:

Einwage in Grammen	Chlorgehalt				Durch Verbrennung gefunden	
	Theoretisch		nach Carius			
	gr.	%	gr.	%	gr.	%
Monochlorbenzol käuflich						
0·2144	—	—	0·0668	31·15	—	—
0·3362	—	—	—	—	0·0988	30·92
Dichlorbenzol rein, $C_6H_4Cl_2$.						
0·2954	0·1426	48·27	0·1425	48·24	—	—
0·2934	0·1416	48·27	—	—	0·1409	48·01
0·2758	0.1331	48·27	—	—	0·1326	48·06
Salzsäurehältiges Methylaurin, rein,[1] $(C_{23}H_{24}ClO_4)$.						
0·7928	0·0721	9·10	—	—	0·0728	9·18

[1] Dieses Präparat wird erhalten, indem man eine weingeistige Lösung von Methylaurin mit Salzsäure versetzt und krystallisiren lässt. Die Formel ist durch Elementaranalyse festgestellt, die Constitution jedoch unbekannt.

Einige Erfahrungen über die Kalkmethode zur Bestimmung der Halogene.

Es haben gewiss schon viele Analytiker die unangenehme Erfahrung gemacht, dass es sehr schwer ist, einen chlor- und schwefelfreien Kalk zu beschaffen. Statt Kalk kann man jedoch Magnesia anstandslos verwenden.

Die sogenannte Magnesia usta enthält gewöhnlich gar kein Chlor oder höchstens unbestimmbare Spuren desselben. Sollte aber der Chlorgehalt bestimmbar sein, so kann man denselben durch Waschen mit kochendem Wasser entziehen. Diese Arbeit wird am besten in der Weise durchgeführt, dass man die Magnesia 1 bis 2 Mal mit Wasser auskocht, die Flüssigkeit abgiesst und den Rückstand auf einem Filter ausbreitet und mit kochendem Wasser so lange wäscht, bis sich derselbe chlorfrei erweist.

Die (eventuell gereinigte) Magnesia muss längere Zeit in Platingefässen geglüht werden, um das Wasser und die Kohlensäure zu entfernen. Da sie viel leichter ist als der Kalk, so braucht man für eine Verbrennung weniger. Die Kalk- oder Magnesiamethode hat die Unannehmlichkeit, dass die organische Substanz Kohle zurücklässt, welche abfiltrirt und sehr gut gewaschen werden muss; ferner dass bei geringerer Hitze eine unvollständige Verkohlung, also eine Braunfärbung der Lösung eintritt. Es wäre sehr leicht möglich, diesem Übelstande dadurch zu begegnen, wenn man am Schlusse Sauerstoff durchleiten würde; nur müsste dem Rohre eine hiefür passende Gestalt gegeben werden. Die Anwendung des Sauerstoffes hätte ausserdem noch den Vortheil, dass etwa gebildetes Cyan zerstört wird. Bedenklich dagegen wäre die Verwendung desselben bei der Analyse jodhaltiger Substanzen, da die Möglichkeit einer Bildung von Jodat nicht ausgeschlossen erscheint.

Über die Anwendbarkeit der Verbrennungsmethode zur Bestimmung des Schwefels organischer Körper.

Es ist selbstverständlich, dass sich die früher geschilderte Methode mit allen ihren Apparaten eben so gut zur Schwefelbestimmung eignet. Als Absorptionsflüssigkeit hat man eine

Mischung von Wasserstoffsuperoxyd und Ammoniak oder bromirte Kalilauge zu benützen. Das Trommsdorff'sche Hyperoxyd enthält bestimmbare Spuren von Schwefelsäure, man muss also mit gemessenen Mengen arbeiten. Die zweite Absorptionsflüssigkeit bereitet man auf folgende Art:

Es werden 100 Grm. mit Alkohol gereinigtes, d. h. schwefelfreies Ätzkali in Wasser gelöst und 100 Grm. Brom unter Abkühlung eintropfen gelassen. Die wirksamen Bestandtheile sind unterbromigsaures Kali und überschüssiges Ätzkali. Ersteres oxydirt das Schwefeldioxyd und letzteres bindet die Schwefelsäure, das Schwefeltrioxyd und die Kohlensäure. Diese Flüssigkeit wird auf 1 Liter verdünnt und für je 0·1 Grm. Schwefel 6 Cc. hievon angewendet. Diese Menge gewährt eine vierfache Sicherheit. Das auftretende Schwefeltrioxyd ist merkwürdigerweise schwer verdichtbar und es muss derselbe Absorptionsapparat wie in Fig. 1 verwendet werden, um es völlig zurückzuhalten. Die auftretende Schwefelsäure verdichtet sich in der abgebogenen Spitze in öligen Tropfen und muss von Zeit zu Zeit von den oberen Lagen weggeheizt werden. Zu diesem Zwecke bestreicht man diese Stellen mit der Flamme eines Brenners.

Wenn die öligen Tropfen nicht mehr auftreten und die Nebelbildung völlig verschwunden ist, so ist der Versuch beendet.

Über eine Methode zur Darstellung sauerstoffhältiger Verbindungen.

I. Einwirkung von Benzoylhyperoxyd auf Amylen,

von **E. Lippmann.**

(Mittheilung aus dem chemischen Institute im Conviktgebäude.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 9. October 1884.)

Vor einigen Jahren wurde bereits diese Reaction in einer Notiz[1]) in gedrängter Kürze mitgetheilt. Mangel an Material, sowie verschiedene andere Gründe hatten mich an der Verfolgung dieses Themas gehindert, bis ich dasselbe im Laufe des Wintersemesters 1883 wieder aufnehmen konnte, welche Versuche in einem der kais. Akademie der Wissenschaften im December desselben Jahres überreichten versiegelten Schreiben beschrieben wurden.

Brodie, der Entdecker der Säure-Hyperoxyde, hat bekanntlich in einer klassischen Abhandlung[2] das analoge Verhalten dieser Körperclasse im Vergleich mit den Halogenen zu Jodkalium, gelben Blutlaugensalz, Manganoxydulsalzen hervorgehoben; betrachtet man diese Hyperoxyde als substituirtes Wasserstoffhyperoxyd, so findet das oben erwähnte Oxydationsvermögen, sowie die mehr oder minder grosse Explodirbarkeit dieser Verbindungen eine natürliche Erklärung.

$$\begin{array}{ll} H-O & C_7H_5O-O \\ | & | \\ H-O & C_7H_5O-O \end{array}$$

Wasserstoffhyperoxyd vereinigt sich in der Kälte mit ungesättigten Verbindungen; so bildet es mit Blausäure Oxamid, mit Amylen das entsprechende Glycol.[3] Andererseits hat Leeds[4]

---

[1] Sitzungsber. der kais. Akad. 1870, B. 62.

[2] Ann. Chem. u. Pharm. 108.

[3] Carius, Ann. d. Chem. und Pharm. 126. S. 195.

[4] Ber. d. Chem. Ges. 14, S. 1382.

neuerdings gezeigt, dass es durch Einführung der Hydroxylgruppe substituirend einwirken kann.

$$C_6H_6 + H_2O_2 = H_2O + C_6H_6O.$$

Unter Umständen werden Verbindungen durch den activen Sauerstoff des Hyperoxyds oxydirt, so Anthracen zu dem entsprechenden Chinon; Diphenylamin, Dimethylanilin wurden in Lack ähnliche Verbindungen umgesetzt. Verhielt sich nun eine Säurehyperoxyd dem Wasserstoffhyperoxyd analog, so war beim Amylen, wenn die Reaktion in der Kälte verlief, die Bildung eines Additionsproductes der Benzoesäureäther eines Amylen oder Diamylenglycols zu erwarten. Andererseits konnten in der Wärme Substitutionsprodukte des Amylens oder Diamylens erhalten werden, deren Struktur vollkommene Analogie mit den Halogenderivaten dieser beiden Kohlenwasserstoffe zeigen würde:

$$C_5H_{10} + \begin{matrix} C_7H_5O \\ C_5H_5O \end{matrix}\Big\rangle O_2 = C_7H_6O_2 + \begin{matrix} C_5H_9 \\ C_7H_5O \end{matrix}\Big\rangle O$$

$$C_{10}H_{20} + \begin{matrix} C_7H_5O \\ C_7H_5O \end{matrix}\Big\rangle O_2 = C_7H_6O_2 + \begin{matrix} C_{10}H_{19} \\ C_7H_5O \end{matrix}\Big\rangle O \quad (1).$$

Würde die Einwirkung nach Gleichung (1) erfolgen, so müssten sich 50% des angewandten Hyperoxyds an Benzoesäure bilden müssen. Die sich bei nachfolgenden Versuchen gebildete Benzoesäure wurde durch Titration mit $^1/_{10}$ Ammon bestimmt. Ihre Menge betrug bei verschiedenen Versuchen nur 23—23·6% so, dass sich wahrscheinlich das Superoxyd an 2 Moleküle Amylen anlagert.

Darstellung von Benzoylhyperoxyd.

Brodie verdanken wir eine Methode zur Darstellung von reinem Baryumhyperoxydhydrat, entstanden durch Auflösen von käuflichen Hyperoxyd in verdünnter HCl, welche Lösung, partiell mit Barytwasser gefällt, der entstandene Niederschlag (Thonerde, Eisen) durch ein Leinwandfilter von der alkalischen Lösung getrennt und das Filtrat mit dem gleichen Alkali ausgefällt wird. Man erhält auf diese Weise $BaO_2 + 6H_2O$, welches als Ausgangspunkt für die Darstellung organischer Säurehyperoxyde zu betrachten ist. Arbeitet man jedoch in grösserem Massstabe, so scheitert diese Darstellung an dem Umstande, dass sich solche alkalisch reagirende, langsam filtrirende Lösungen von H_2O_2, selbst wenn sie mit Eis gekühlt werden, ziemlich rasch unter

Sauerstoff-Abgabe zersetzen, so dass man eilig zu operiren genöthigt ist, falls man nicht beträchtliche Einbusse an Hyperoxyd erleiden will. Aus diesem Grunde verzichtete ich auf die Darstellung der reinen Verbindung und benützte das käufliche Präparat, das ich anfangs von Trommsdorf später von Kahlbaum bezog.

Wenn das Baryumsuperoxyd unter Abkühlung in sehr verdünnter Salzsäure gelöst und diese Lösung mit genügender Menge Jodkalium versetzt worden war, wurde der Gehalt an Hyperoxyd durch Titriren der bei vorsichtigen Erhitzen frei gewordenen Jodmenge mit $^1/_{10}$ unterschwefligsauren Natrium bestimmt. Derselbe schwankt bei verschiedenen Präparaten zwischen 53 bis 70%. War derselbe über 55% gestiegen, so wurde das Pulver, nachdem die Erfahrung gezeigt hatte, dass die Einwirkung am besten mit einem Präparate gelingt, welches sämmtliches Hyperoxyd als Baryumhyperoxydhydrat enthält, bei vorsichtigen Wasserzusatz zu einem Brei verrieben, derselbe längere Zeit stehen gelassen, bis er eine steinharte Consistenz annahm, dann gepulvert und zwischen Papier vollkommen getrocknet. Hierauf wurde der Sauerstoff in diesem Präparate neuerdings volumetrisch gemessen.

24 Grm. so bereiteten Hyperoxydhydrates wurden unter beständigen Rühren in 20 Grm. Chlorbenzoyl, welches frei von $POCl_3$ den richtigen Siedepunkt zeigte, eingetragen und der Bre zwei Stunden stehen gelassen. Die Masse, welche noch nach etwas Benzoylchlorid roch, wurde mit viel Wasser verrührt, um das gebildete Baryumchlorid zu lösen, dann wurde die Benzoesäure mittelst einer Sodalösung entfernt, mit kalten Wasser bis zum Verschwinden der alkalischen Reaction gewaschen, die zurückbleibende weisse bröcklige Masse auf Thonplatten vollkommen getrocknet, schliesslich dieser Rückstand dreimal mit viel kochenden Äther extrahirt, bis das Ungelöste beim Erhitzen am Platinblech ruhig abbrannte. Man gewinnt 9—11 Grm. reines Benzoylhyperoxyd, das ist 53—65% der theoretischen Ausbeute. Selbst wenn man mit der dreifachen Menge Superoxydhydrats, also 72 Grm. arbeitet, so sinkt die Ausbeute nie unter 53%. Dass das so erhaltene Hyperoxyd als chemisch rein zu betrachten ist, beweisen die zwei folgenden Titrationen seines activen Sauer-

stoffs. Gewogene Mengen Hyperoxyd wurden mit einer sehr verdünnten Jodkaliumlösung in ein Rohr eingeschlossen, am Wasserbade einige Stunden erhitzt und das ausgeschiedene Jod mit unterschwefligsauren Natrium gemessen.

I. 0·5742 Grm. erforderten 47·4 C. C. $^1/_{10}$ normal unterschwefligsaures Natrium.

II. 0·5174 Grm. erforderten 43·0 C. C. $^1/_{10}$ normal unterschwefligsaures Natrium.

	Gefunden		Berechnet für
	I.	II.	$C_{14}H_{10}O_4$
act. O.	6.59	6·61	6·63.

Einwirkung des Hyperoxyds auf Amylen.

Dieses Superoxyd wirkt nun bei gewöhnlichem Drucke weder in der Kälte noch beim Siedepunkt des Amylens[1] auf das letztere ein. Als man den Druck auf 2—3 Athmosphären erhöhte, blieben beide Verbindungen grösstentheils unverändert zurück.

Verschieden hingegen verläuft die Reaktion im zugeschmolzenen Rohre bei 100° C. Dann löst sich bei einem Drucke von ungefähr 10 Atmosphären das Hyperoxyd im Amylen, vorausgesetzt, dass von letzteren ein Überschuss vorhanden. Das Ende der Einwirkung wird erkannt, wenn bei längerem Stehen der Röhren keine Krystallausscheidung des Hyperoxyds erfolgt. Zunächst wurden 5 Grm. Hyperoxyd mit einem grossen Überschuss von Kohlenwasserstoff, das ist der gleichen Menge einige Stunden auf 100° C. erwärmt. Hierbei explodirten viele Röhren, wesshalb die Beschickung auf 3 Grm. Hyperoxyd und 3 Grm. Pentylen herabgesetzt wurde, hierbei findet nun keinerlei Explosion statt. Auf diese Weise konnten über $^1/_2$ Kilo Hyperoxyd mit dem gleichen Gewicht Amylen verarbeitet werden, natürlich in einer entsprechend grossen Anzahl von Röhren. Schliesslich bestand der Röhreninhalt aus einem, hauptsächlich durch Benzoesäure und wenig Anhydrid, verunreinigten Öl.

Die Gesammtmenge der Benzoesäure wurde, wie bereits oben erwähnt, durch Titration in der Wärme mittelst $^1/_{10}$ norm. Ammon

[1] Das zu diesen Versuchen verwendete Pentylen zeigte einen Siedepunkt von 35—40° C. und war ein Gemenge isomerer Olefine.

ermittelt, nachdem man sich vorher mit einer Probe sehr reiner Benzoesäure von der Zuverlässigkeit dieser Methode überzeugt hatte.

Dass sich hierbei Benzoesäure Anhydrid nur in untergeordneter Menge bildet, zeigt folgender Versuch. Es wurde das Öl mittelst der Saugpumpe von den Krystallen abgesogen und diese letzteren zweimal aus Ligroin umkrystallisirt. Dieselben schmolzen bei 118° C., aus Wasser umkrystallisirt bei 120 bis 121° C.

Beim Aufblasen der Röhren war nur sehr geringer Druck vorhanden. Die in einem Gasometer aufgefangenen Gase bestanden aus Amylendampf, etwas Amylwasserstoff und Spuren CO_2. Der gesammelte Röhreninhalt wurde zur Wiedergewinnung des Amylens am Wasserbade destillirt, der Rückstand zur Entsäuerung mit Sodalösung digerirt. Für 5 Grm. Hyperoxyd erhielt man 7 Grm. reines Öl, welches leichter als Wasser, einen angenehmen aromatischen Geruch zeigte, bei 10° C. nicht erstarrte und selbst im Vacuum nicht ohne Zersetzung destillirt werden konnte. Seine Analysen ergaben:

	I.	II.
C.	76·0	76·3
H.	8·0	7·6.

Eine zweite Darstellung, welche genau wie oben durchgeführt wurde, ergab.

C. 74·0
H. 8·4.

Hieraus sowie aus anderen Gründen musste man an der einheitlichen Natur dieses Products zweifeln und war bald zu der Annahme berechtigt, dass hier ein Gemenge von Benzoesäure-Äther vorliege, deren relative Zusammensetzung nicht constant bleibe. Das Verhalten dieses Öls gegen Ätzkali sollte diese Ansicht bestätigen. Wendet man festes geschmolzenes Kalihydrat an, so wird die Masse beim Erhitzen durch ausgeschiedenes Benzoat sofort fest. Dasselbe wurde in viel H_2O gelöst und das Öl mit Äther aufgenommen.

Die wässerige alkalische Lösung wurde, nachdem sie vorher zur Entfernung des Äthers erhitzt war, angesäuert; die hiebei sich

massenhaft ausscheidende Säure zeigte nach dem Umkrystallisiren den Schmelzpunkt der Benzoesäure 120—121° C. und besass ausserdem alle ihre Eigenschaften.

Der Äther hinterliess einen stark braunen Rückstand. Um nun einer etwaigen Zersetzung durch festes Kalihydrat vorzubeugen, wurde die Verseifung im grossen Massstabe durch alkoholisches Ätzkali bewerkstelligt und zwar wurde diese durch dreimalige succesive Behandlung mit jedesmal unzureichenden Mengen Alkali beendigt. Der so erhaltene Brei wurde zur Entfernung des Alkohols längere Zeit am Wasserbade erhitzt, das Kaliumbenzoat in heissem Wasser gelöst und das sich ausgeschiedene hellgelbe Öl derselben Behandlung unterworfen. Das schliesslich erhaltene Product war leichter denn Wasser, besass einen ebenfalls eigenthümlichen, von dem des Rautenöls verschiedenen Geruch, reducirte nicht ammoniakalische Silberlösung, verbindet sich nicht mit Natriumbisulfit und reagirt vollkommen neutral.

Bei der Destillation steigt das Thermometer continuirlich auf 200° C. Zwischen 200—223° C. ging so ziemlich mehr als die Hälfte des gesammten Productes über, während der Rückstand bis 300° C. siedet, welcher, da seine Menge unzureichend war, noch nicht in den Bereich der Untersuchung gezogen wurde. Die zwischen 23° C. siedende farblose Flüssigkeit wurde zehnmal fraktionirt und hieraus eine bei 198—203° C.[1] (uncor.) constant siedende Fraktion isolirt. Ihre nun folgenden Analysen ergaben die Zusammensetzung des Diamylenoxyds.

I. 0·1336 Grm. gaben mit CuO. im Luftstrom verbrannt 0·3765 Grm. CO_2 und 0·1533 Grm. H_2O.

II. 0·2028 Grm. gaben 0·5719 Grm. CO_2 und 0·2313 Grm. H_2O.

III. 0·1512 Grm. gaben 0·425 Grm. CO_2 und 0·1735 Grm. H_2O.

	Gefunden			Berechnet für
	I.	II.	III.	$C_{10}H_{20}O$
C	76·82	76·9	76.65	76·92
H	12·78	12·7	12·75	12·82

Die Richtigkeit der hieraus berechneten Molekularformel wird durch die nach der Verdrängungsmethode von V. Meyer vorgenommenen Dampfdichte-Bestimmungen gestützt:

[1] Thermometer von Zinke.

I. Dichte bei 237° C. (Chinolin).

$S = 0{\cdot}0899$ Grm.
$V = 14{\cdot}6$ CC.
$t = 16°$ C.
$t' = 23°$ C.
$Brdc = 746$ Mm.
$T = 13{\cdot}5$.

II. Dichte bei 310° C. (Diphenylamin).

$S = 0{\cdot}0895$ Grm.
$V = 14{\cdot}8$ CC.
$t = 16°$ C.
$t' = 23°$ C.
$Brdc = 746$ Mm.
$T = 13{\cdot}5$.

III. Dichte bei 310° C. (Diphenylamin).

$S = 0{\cdot}089$ Grm.
$V = 14$ CC.
$t = 16°$ C.
$t' = 23°$ C.
$Brdc = 746$ Mm.
$T = 13{\cdot}5$.

	Gefunden			Berechnet für
	I.	II.	III.	$C_{10}H_{20}O$
D	5·23	5·21	5.47.	5·40.

Es findet also selbst bei 107° C. über dem Siedepunkt dieser Verbindung keine Dissociation oder Zersetzung des Moleküls statt!

Das von A. Bauer[1] aus dem Diacetat des Diamylenglykols zuerst dargestellte Diamylenoxyd destillirte zwischen 170 bis 180° C. und reducirte ammoniakalische Silberlösung. Schneider[2] erhielt durch Oxydation des Diamylens mit Kaliumbichromat und Schwefelsäure ein Isomeres des Diamylenoxyds. Siedepunkt 180 bis 190° C. welches ammoniakalische Silberlösung leicht reducirt und weiter oxydirt eine eigenthümliche Säure $C_7H_{14}O_2$ Amethensäure liefern soll.

---

[1] Jahresber. 1862, S. 450.
[2] Ann. d. Chem. u. Pharm. 157.

Endlich erhielt Eltekoff[1] bei der Behandlung von Diamylenbromid mit Bleioxyd und H_2O ein Diamylenoxyd, Siedepunkt 192—194° C., dessen übrige Eigenschaften er nicht beschreibt.

Ob die hier beschriebene Verbindung mit der zuletzt erwähnten, von Eltekoff entdeckten, identisch ist, diese Frage, sowie jene nach der Struktur dieses Diamylenoxyds, werden sich nach vollendeten Studium der Oxydation beantworten lassen.

Dass diese Methode auch zur Darstellung anderer sauerstoffhältiger Derivate brauchbar erscheint, ist wahrscheinlich. Es sollen solche des Chinolin und Pyridinbasen zunächst in Betracht gezogen werden. Schliesslich spreche ich Herrn F. Fleissner, für die Unterstützung, welche er mir bei vorstehender Untersuchung leistete, meinen besten Dank aus.

[1] Jahresber. 1878.

Über die Einwirkung von Zinkäthyl auf αγ-Dichlorcrotonaldehyd.

Von Dr. **Konrad Natterer.**

(Aus dem k. k. Universitäts-Laboratorium des Prof. Ad. Lieben.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 16. October 1884.)

Indem ich den (durch Condensation von Monochloraldehyd erhaltenen) αγ-Dichlorcrotonaldehyd mit Zinkäthyl zusammenbrachte, erwartete ich, in Erwägung des Verhaltens anderer gechlorter Aldehyde, die Bildung des entsprechenden Alkohols, den ich dann zu weiteren Versuchen (Synthese des Erythrits) verwenden wollte.

Nach den Untersuchungen Garzarolli's[1] reagiren nämlich gewöhnliches Chloral und Butylchloral derart mit Zinkäthyl, dass Äthylen entweicht und zinkorganische Verbindungen entstehen, welche beim Behandeln mit Wasser primäre Alkohole liefern; die letzteren erscheinen demnach als durch einfache Reduction der Aldehydgruppe (durch H_2) entstanden.

Es ist dies eine interessante Abweichung von der Wagner'schen Reaction von Zinkäthyl auf Aldehyde (Acetaldehyd[2], Valeraldehyd, Önanthol, Benzaldehyd, Acroleïn[3] und Furfurol[4]), bei welcher kein Gas entweicht und bei welcher das „Zwischenproduct", mit Wasser zersetzt, einen um C_2 reicheren, secundären Alkohol liefert.

Das sonderbare Verhalten der Chlorale ist wohl bedingt durch die Gegenwart und eigenthümliche Lagerung der Chloratome.[5]

---

[1] Liebig's Annalen 210, 63 (1881) und 213, 369.

[2] Liebig's Annalen 181, 261.

[3] Ber. d. chem. Ges. XVII (Referate). 314.

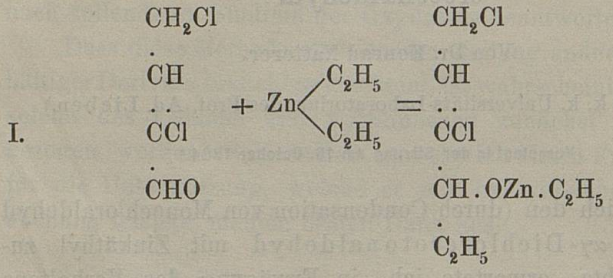
[4] Ber. d. chem. Ges. XVII. 1967.

[5] Nach einem im Kleinen ausgeführten Versuch scheint das, mit dem Butylchloral isomere ClH-Additionsproduct des αγ-Dichlorcrotonaldehyds

Die Einwirkung von Zinkäthyl auf $\alpha\gamma$-Dichlorcrotonaldehyd kann auf drei verschiedene Arten erfolgen, vorausgesetzt, dass, wie bei den Chloralen, die Chloratome intact bleiben.

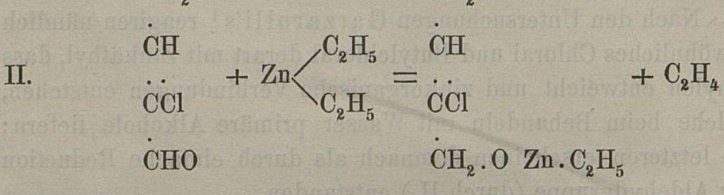
Als ungesättigter Aldehyd könnte sich $\alpha\gamma$-Dichlorcrotonaldehyd gegen Zinkäthyl so verhalten wie das Akroleïn (Wagner); nämlich:

I.



Oder es könnte im Sinne der Beobachtungen Garzarolli's die Reaction verlaufen nach folgender Gleichung:

II.



---

mit Zinkäthyl (in ätherischer Lösung) anders zu reagiren: es entweicht fast kein Gas, im Reactionsproduct ist kein sogenanntes „Zwischenproduct", wohl aber viel Chlorzink enthalten; als Hauptproduct ist ein dickes, zähes, nahezu geruchloses Öl entstanden.

Auch das einigermassen an die Chlorale erinnernde Bromadditionsproduct des $\alpha\gamma$-Dichlorcrotonaldehyds verhält sich eigenthümlich. Als 7·5 Grm. (1 Mol.) davon und 5 Grm. ($1^1/_2$ Mol.) Zinkäthyl, beide in ätherischer Lösung zusammengebracht wurden, entwickelte sich nur sehr wenig Gas (kein Äthylen); Reactionsproduct in verdünnte H_2SO_4 gegossen: hierbei reichliche Entwickelung von brennbarem Gas (wohl Äthan), Bildung von $ZnSO_4$, Auftreten zweier Schichten; von der wässerigen Schicht wurde ein bestimmter Theil mit $AgNO_3$ versetzt, das gefällte Halogensilber gewogen und dann quantitativ in AgCl übergeführt; so fand man, dass bei der Zinkäthylreaction im Ganzen 1·68 Grm. Brom und 0·59 Grm. Chlor herausgegangen sind. Die ätherische Schicht gab beim Abdestilliren des Äthers 4·5 Grm. eines gewürzhaft riechenden Öles, das Brom addirte, bei der Destillation (im Vacuum) aber keinen constanten Siedepunkt zeigte.

Drittens ist es möglich, dass die Reaction zwischen $\alpha\gamma$-Dichlorcrotonaldehyd und Zinkäthyl zuerst nach der Gleichung II verläuft, dass sich aber das dabei entstehende Äthylen an den anderen ungesättigten Körper anlagert, so dass es zur Bildung einer gesättigten Verbindung kommt, die als ein Derivat des Tetramethylen aufzufassen ist; nämlich:

III.
$$\begin{array}{l} CH_2Cl \\ \cdot \\ CH \\ \cdot\cdot \\ CCl \\ \cdot \\ CHO \end{array} + Zn\begin{array}{l}C_2H_5\\C_2H_5\end{array} = \begin{array}{l} CH_2Cl \\ \cdot \\ CH—CH_2 \\ \quad\quad | \\ CCl—CH_2 \\ \cdot \\ CH_2.OZn.C_2H_5. \end{array}$$

Darauf, dass Äthylen im Entstehungszustand leichter Additionen eingeht als sonst, deutet vielleicht ein von Berthelot[1] angestellter Versuch hin, bei welchem Äthylen und Chlorwasserstoff lange Zeit auf 100° erhitzt wurden, ohne dass sie sich verbunden hätten, während man doch bei der bekannten Darstellung von Äthylchlorid aus Alkohol, $ZnCl_2$ und ClH durch Mancherlei zur Annahme genöthigt ist, dass das $ZnCl_2$ dem Alkohol Wasser entzieht und dass das dabei entstehende Äthylen sich mit ClH zu Äthylchlorid verbindet.

Die oben formulirte Anlagerung von Äthylen an zwei (doppelt gebundene) Kohlenstoffatome wäre wahrscheinlich analog einigen Polymerisationen von ungesättigten Kohlenwasserstoffen und Halogenkohlenwasserstoffen (auch der Bildung von Acenaphten aus Naphtalin und Äthylen bei Weissgluth).[2]

Wenn für die Reaction von $\alpha\gamma$-Dichlorcrotonaldehyd mit Zinkäthyl wirklich der zuletzt als möglich angeführte Verlauf bewiesen werden konnte, so war von der Untersuchung des Reactionsproductes ein Beitrag zur Kenntniss des Tetramethylenringes zu erwarten.

---

[1] Ann. Chem. Parm. 104, 184.

[2] Berthelot, Zeitschrift für Chemie 1867, 714. Beilstein s Handbuch der org. Chem. 1239.

Verlauf der Reaction.

Den oben aufgestellten Gleichungen entsprechend, liess ich $\alpha\gamma$-Dichlorcrotonaldehyd und Zinkäthyl[1] in molecularem Verhältniss auf einander einwirken. Da die beiden Substanzen ungemein lebhaft mit einander reagiren, war es nothwendig, das Zinkäthyl durch Äther zu verdünnen. Auch empfiehlt es sich, immer nur mässige Quantitäten der beiden Körper zu verwenden.

Bei einem Versuch wurden 25 Grm. Zinkäthyl (gleich bei der Darstellung in einem Kolben aufgefangen) mit dem gleichen Volum Äther versetzt; dann wurde der Kolben mit einem dreifach durchbohrten Kork verschlossen; die eine Bohrung hatte einen Scheidetrichter aufgenommen, dessen Rohr bis in die Flüssigkeit des Kolbens reichte, durch die zweite Bohrung ging ein fein ausgezogenes Glasrohr, zum Einleiten von Kohlendioxyd bestimmt, durch die dritte das Abzugsrohr. Die durch das letztere entweichenden Gase mussten zuerst ein U-Rohr passiren, das im ersten Schenkel Chlorcalcium und im anderen mit Kalilauge getränkte Bimssteinstücke enthielt, und gelangten dann in einen mit Brom gefüllten Liebig'schen Kugelapparat, worin das Äthylen absorbirt wurde.

Durch den Scheidetrichter wurden in 2 Stunden 28·5 Grm. $\alpha\gamma$-Dichlorcrotonaldehyd unter häufigem Umschütteln zufliessen gelassen, wobei Erwärmung eintrat, die durch zeitweises Kühlen so weit gemässigt wurde, dass der Äther nie ins Kochen kam; in der Kolbenflüssigkeit war eine schwache Gasentwickelung bemerkbar. Als nach zwei weiteren Stunden im Kolben kein Zinkäthyl mehr vorhanden war, was man daran erkannte, dass beim Hineinblasen von Luft keine Nebelbildung eintrat, wurde einige Minuten ein rascher CO_2-Strom durchstreichen gelassen, um das ganze entstandene Äthylen im Brom des Kugelapparates zur Absorption zu bringen. Der Kohleninhalt bestand, wie sich unten zeigen wird, im Wesentlichen aus einer zinkorganischen Verbindung eines Alkohols, einem sogenannten „Zwischenproduct".

---

[1] Das Zinkäthyl stellte ich nach der Gladstone-Tribe'schen Methode (Zink-Kupfer mit Jodäthyl) dar; ich erhielt darnach circa 90% der theoretischen Ausbeute.

Der hauptsächlich aus Brom bestehende Inhalt des Kugelapparates wurde mit Wasser und Kalilauge zusammengebracht; ungelöst blieben nur 2·5 Grm. Äthylenbromid, das sich am Geruch, Siedepunkt (circa 130°), sowie daran erkennen liess, dass es beim Abkühlen krystallinisch erstarrte. Würde die angewandte Menge Zinkäthyl aus je einem Molekül ein Molekül Äthylen abgegeben haben, wie es die Gleichung II verlangt, so hätten 38 Grm. Äthylenbromid gefunden werden müssen.

Der Kolbeninhalt stellte eine dicke, schwach gelbgefärbte Flüssigkeit dar, die beim Daraufblasen (wegen Verdunstung des Äthers) an der Oberfläche scheinbar krystallinisch erstarrte. Als einige Tropfen davon mit Wasser zusammengebracht wurden, schlug sich massenhaft Zinkhydroxyd nieder und es entwickelte sich ein brennbares Gas (Äthan). Zur Zerlegung dieses Zwischenproductes wurde verdünnte Schwefelsäure verwendet; doch durfte man immer nur wenig des Zwischenproductes unter raschem Umschütteln in die verdünnte H_2SO_4 eintragen, da, wie ich mich ein anderes Mal überzeugte, beim Eintragen einer grösseren Menge die Reaction so energisch wird, dass Verkohlung eintritt.

Nachdem der ganze Kolbeninhalt, und zwar kurz nach dem Durchstreichenlassen des CO_2, mit verdünnter Schwefelsäure zusammengebracht war, wurde noch mehr Äther zugegeben, durchgeschüttelt und die ätherische Schicht abgehoben. Die letztere wurde noch einige Male mit wenig Wasser gewaschen, um etwas Zinkchlorid daraus zu entfernen. Die wässerige Schicht, mit den Waschwässern der ätherischen vereinigt, enthielt fast nichts Organisches.

Um die Menge des bei der Einwirkung von Zinkäthyl auf $\alpha\gamma$-Dichlorcrotonaldehyd aus dem letzteren herausgegangenen Chlors zu erfahren, wurde ein bestimmter Theil der wässerigen Schicht, mit viel Wasser verdünnt und durch Silbernitrat das Chlor herausgefällt. So ergab sich, dass im Ganzen nur 0·24 Grm. Chlor herausgegangen waren. Der Umstand übrigens, dass bei einem anderen Versuch, bei dem Zinkäthyl und $\alpha\gamma$-Dichlorcrotonaldehyd in gleicher Weise wie oben zusammengebracht wurden, das Reactionsproduct aber vor der Zerlegung durch verdünnte Schwefelsäure 24 Stunden stehen blieb, viel mehr Chlorzink entstand, beweist, dass diese Herausnahme von

Chlor von Seite des Zinks eine secundäre Reaction ist, die im Molekül des „Zwischenproductes“ vor sich geht.

Die ätherische Schicht wurde durch Erwärmen vom Äther befreit; das rückständige Öl wurde behufs Trocknung im Vacuum auf circa 60° erhitzt, wobei gleichzeitig ein CO_2-Strom hindurchstrich. Das so erhaltene, schwach gewürzhaft riechende, dickliche Öl wog 33 Grm., also um 4·5 Grm. mehr als das Gewicht des angewandten $\alpha\gamma$-Dichlorcrotonaldehyd betrug. Diese bedeutende Gewichtszunahme, sowie das nur spurenweise Auftreten von Äthylen schliessen die Möglichkeit aus, dass die Einwirkung von Zinkäthyl auf $\alpha\gamma$-Dichlorcrotonaldehyd nach Gleichung II verläuft.

Da beim Versuch dieses Öl bei gewöhnlichem Druck zu destilliren geringe Zersetzung stattfand, wurde die Destillation im Vacuum (d. h. bei 20 Mm. Druck) vorgenommen. Unterhalb 105° ging Nichts über; von 105—115° destillirten nur einige Gramm; die Hauptmenge ging über von 115—119 (hievon das Meiste bei 116—118); von 119° an stieg das Thermometer sehr rasch bis 140°, wobei nur Wenig überdestillirte; bei 140° blieb ein geringer Rückstand (circa 3 Grm. einer dicken, etwas gebräunten Flüssigkeit). Aus diesen Siedepunktsverhältnissen ersieht man einerseits, dass im Wesentlichen nur eine Substanz vorliegt, anderseits aber, dass die Verunreinigungen[1] bei Temperaturen übergehen müssen, die dem Kochpunkt der Hauptsubstanz nahe liegen. Lange fortgesetztes Fractioniren (im Vacuum) hätte also zu keiner vollständigen Trennung geführt und wäre mit Verlust an der kostbaren Substanz verbunden gewesen. Ich begnügte mich daher die Hauptfraction noch einmal zu destilliren, wobei sie beinahe ebenso überging wie das erste Mal. Zu erwähnen ist noch, dass bei wiederholten Dar-

[1] Über die Mengen der Verunreinigungen sagt schon der eben beschriebene Reactionsverlauf etwas aus; denn ihr Auftreten hängt jedenfalls mit der geringfügigen Äthylenentwickelung und mit der Herausnahme von Chlor zusammen. — Die Fraction 105—115° gab beim Schütteln mit Natriumdisulfitlösung Nichts ab, enthielt also keinen Aldehyd; sie entfärbte etwas Brom, schloss also ein Wenig eines ungesättigten Körpers in sich ein. Möglicherweise stack darin der gesuchte Alkohol des $\alpha\gamma$-Dichlorcrotonaldehyds; seine Menge wäre aber zu gering für eine weitere Verwendung.

stellungen die Siedetemperatur der Hauptfraction sich ziemlich gleich blieb. Diese Hauptfraction bildet den Gegenstand der folgenden Untersuchungen.

Die Elementaranalysen gaben folgende Resultate:

I. 0·336 Grm. der Hauptfraction, mittelst Kupferoxyds bei vorgelegtem Silber verbrannt, gaben 0·5085 Grm. CO_2 und 0·1745 Grm. H_2O.

II. 0·3153 Grm. derselben Substanz gaben 0·4792 Grm. CO_2 und 0·1625 Grm. H_2O.

III. 0·3323 Grm. gaben nach dem Glühen mit Kalk 0·5692 Grm. AgCl.

IV. 0·1808 Grm. von einer anderen Darstellung (bei der das „Zwischenproduct" 24 Stunden gestanden war) gaben 0·2795 Grm. CO_2 und 0·092 Grm. H_2O.

V. 0·240 Grm. lieferten 0·3992 Grm. AgCl.

VI. 0·3026 Grm. lieferten 0·5032 Grm. AgCl.

In 100 Theilen:

	Gefunden						Berechnet für $C_6H_{10}Cl_2O$
	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	
Kohlenstoff	41·28	41·45	—	42·15	—	—	42·60
Wasserstoff	5·78	5·72	—	5·64	—	—	5·92
Chlor	—	—	42·37	—	41·16	41·14	42·01
Sauerstoff	—	—	—	—	—	—	9·47
							100·00.

Die Übereinstimmung zwischen den gefundenen Werthen und den für die Formel $C_6H_{10}Cl_2O$ erforderlichen ist nicht sehr scharf. Doch ist zu bemerken, dass sich aus den Analysenresultaten direct keine rationelle Formel berechnen lässt; dies beweist, dass die Substanz nicht ganz einheitlich ist. Das letztere war nach den oben dargelegten Siedepunktsverhältnissen zu erwarten; auf eine absolute Reindarstellung der fraglichen Substanz musste eben verzichtet werden.

Die analysirte Substanz, vom Siedepunkt 115°—119° bei 20 Mm. Druck, stellte eine wasserhelle, ziemlich dickliche Flüssigkeit von schwachem, eigenthümlichem Geruch dar; in Wasser

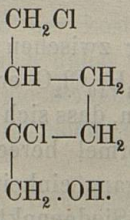
war sie fast unlöslich; beim Abkühlen mit Eis und Chlorcalcium wurde sie sehr dick, ohne auch nur Spuren von Krystallisation zu zeigen.

Was die chemischen Eigenschaften anbelangt, so ist die Alkoholnatur für die vorliegende Verbindung $C_6H_{10}Cl_2O$ schon dadurch erkenntlich gemacht, dass sie hervorgegangen ist durch Zersetzung einer zinkorganischen Verbindung (mittelst H_2SO_4) von der Art, wie sie so häufig bei Synthesen von Alkoholen mittelst Zinkäthyl erhalten werden. Ausser Zweifel gestellt wurde der alkoholische Charakter durch die weiter unten beschriebene Darstellung des Acetats und des Chlorids.

Wie von einem Alkohol zu erwarten, verbindet sich der Körper nicht mit Natriumdisulfit; auch gibt er mit Fuchsin-Schwefligsäure keine Rothfärbung.

Weder Brom noch Chlorwasserstoff addirt der analysirte Körper; er ist also gesättigt. Da sowohl nach Gleichung I, als auch nach Gleichung II (siehe Einleitung) ungesättigte Alkohole entstehen müssten, so kann die Reaction von Zinkäthyl auf $\alpha\gamma$-Dichlorcrotonaldehyd nicht nach diesen Gleichungen verlaufen sein.

Mit der Gleichung III hingegen stehen nicht nur die bei der Einwirkung von Zinkäthyl auf $\alpha\gamma$-Dichlorcrotonaldehyd beobachteten Erscheinungen im Einklang, sondern auch die Eigenschaften des dabei als Endproduct entstehenden Alkohols $C_6H_{10}Cl_2O$ stimmen überein mit der aus dieser Gleichung sich ergebenden Structurformel:



Acetat des Alkohols $C_6H_{10}Cl_2O$.

Zur Bereitung des Acetats hat sich die Anwendung von Essigsäureanhydrid als vortheilhafter erwiesen, als die von Acetylchlorid, weil der bei letzterer auftretende Chlorwasserstoff einen kleinen Theil des Alkohols in Chlorid verwandelt.

10 Grm. des Alkohols wurden mit 10 Grm. Essigsäureanhydrid (etwas mehr als $1^1/_2$ Moleküle) gemischt und im Rohr zehn Stunden auf 110°—120° erhitzt, wonach die schwach gelbgefärbte Flüssigkeit mit viel Wasser versetzt wurde. Das dadurch abgeschiedene Öl wurde wiederholt gewaschen (zuerst mit Wasser, dann mit sehr verdünnter Lösung von $NaHCO_3$, zuletzt wieder mit Wasser) und mit Chlorcalcium getrocknet.

Das getrocknete Öl wog 11·5 Grm.; vom Acetat $C_6H_9Cl_2O.C_2H_3O$ waren 12·5 Grm. zu erwarten.

Bei der Destillation im Vacuum (bei 20 Mm.) ging von diesem Öl das Allermeiste bei 122°—123° über, was gesondert aufgefangen wurde. Nur Wenig destillirte knapp ober- und unterhalb dieser Temperatur; im Rückstand blieb fast nichts.

I. 0·416 Grm. des Destillates (122—123°) gaben 0·6812 Grm. CO_2 und 0·205 Grm. H_2O.

II. 0·4719 Grm. lieferten 0·652 Grm. AgCl.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für
	I.	II.	$C_6H_9Cl_2O.C_2H_3O$
Kohlenstoff	44·66	—	45·49
Wasserstoff	5·48	—	5·69
Chlor	—	34·18	33·65
Sauerstoff	—	—	15·17
			100·00.

Es stimmt also auch die Analyse annähernd auf die Formel des Acetats.

Dieses Acetat ist eine ziemlich leicht bewegliche, wasserhelle Flüssigkeit von angenehmem Fruchtgeruch.

Verhalten des Acetats (respective des Alkohols) zu kochendem Barytwasser.

Das Acetat $C_6H_9Cl_2O.C_2H_3O$ wurde mit kochendem Barytwasser behandelt, um einerseits durch Bestimmung der Menge der abgespaltenen Essigsäure eine weitere Bestätigung für die Formel des Acetats zu erhalten, anderseits aber um zu erfahren, in wie weit der Alkohol $C_6H_{10}Cl_2O$ vom Barytwasser angegriffen wird.

I. Versuch. 1·2115 Grm. des analysirten Acetats wurden mit einer wässerigen Lösung von circa 10 Grm. krystallisirtem Ätzbaryt im Silberkolben am Rückflusskühler sieben Stunden gekocht. Hierauf wurde mit dem gleichen Volum Wasser verdünnt und zur Hälfte abdestillirt.

Ins Destillat gingen bloss anfangs einige Öltröpfchen von penetrantem Geruch, doch reducirte auch das zuletzt Übergegangene kochende ammoniakalische Silberlösung.

Der Rückstand wurde durch Einleiten von CO_2 und Aufkochen vom Barythydrat befreit; das Filtrat vom $BaCO_3$ war gelb gefärbt und besass, besonders in der Wärme einen caramelartigen Geruch. In diesem Filtrat wurden nun Chlor und Baryum durch successives Fällen mit $AgNO_3$ und mit H_2SO_4 bestimmt:

Gewogen wurden 1·5282 Grm. AgCl, enthaltend 0·378 Grm. Chlor[1]

und 2·2552 Grm. $BaSO_4$, enthaltend 1·326 Grm. Baryum.

Wenn man von diesem Gesammtbaryum die zum Chlor (als $BaCl_2$) gehörige Menge abzieht, so bleiben 0·5966 Grm. Baryum, die nach der Behandlung des Acetats mit Barytwasser organisch gebunden waren.

Nach der angenommenen Formel des Acetats konnte bei diesem Versuche nur so viel Essigsäure entstehen, dass von ihr 0·393 Grm. Baryum gebunden werden. Da das gefundene Mehr an organisch gebundenem Baryum durch eine andere organische Säure bedingt sein konnte, war es nothwendig durch einen neuen Versuch die Menge der Essigsäure direct zu bestimmen.

II. Versuch. 0·7482 Grm. Acetat wurden wie beim ersten Versuch mit heissem Barytwasser behandelt. Dann wurde wieder durch Kohlensäure das überschüssige Barythydrat entfernt und die Lösung unter öfterem Zusatz von frischem Wasser nahezu zur Trockene eingedampft, um den schwer flüchtigen, Silberlösung reducirenden Körper zu entfernen. Zum Abdampfungsrückstand wurde heisses Wasser gegeben, von einigen harzigen Flocken abfiltrirt; das geruchlose, neutrale Filtrat (circa 300 CC.) wurde

[1] Die angewandten 1·2115 Grm. Acetat enthielten (34·18%) 0·414 Grm. Chlor.

mit H_2SO_4 in geringem Überschuss versetzt, vom $BaSO_4$[1] abfiltrirt und dann aus einer Retorte im Ölbade langsam bis auf circa 6 CC. eindestillirt. Auf diese Weise war die Essigsäure von eventuell vorhandenen nicht flüchtigen, organischen Säuren getrennt.

Das Destillat (voraussichtlich die ganze Essigsäure und einen Theil des ClH enthaltend) wurde mit überschüssigem Silberoxyd behandelt (schon beim Schütteln bei gewöhnlicher Temperatur verschwand die saure Reaction; um das AgCl zum Absitzen zu bringen, wurde eine halbe Stunde auf 100° erwärmt, wobei keine Silberreduction eintrat); dann filtrirt:

Der unlösliche Theil (zumeist Ag_2O) wurde mit HNO_3 ausgezogen; das ungelöst bleibende Chlorsilber wog 0·1017 Grm. (enthielt also 0·0252 Grm. Chlor).

Aus dem Filtrat wurde das organische Silbersalz in drei Fractionen abgeschieden, — die beiden ersten Fractionen krystallisirten von Heiss auf Kalt, die III. bildete den Eindunstungsrückstand der letzten Mutterlauge:

Fraction I, 0·223 Grm. wiegend (nach dem Trocknen über H_2SO_4 im Vacuum); 0·1807 Grm. davon lieferten beim Glühen 0·1157 Grm. Ag, d. h. 64·03% Silber.

Fraction II, 0·237 Grm. wiegend; 0·1997 Grm. davon gaben 0·1272 Grm. Ag, d. h. 63·69% Silber.

Fraction III, 0·162 Grm. wiegend; 0·1495 Grm. davon gaben 0·0918 Grm. Ag, d. h. 61·40% Silber.

Essigsaures Silber verlangt 64·67% Silber.

Das untersuchte Silbersalz war also (nicht ganz reines) essigsaures Silber. Im Ganzen waren 0·622 Grm. davon vorhanden gewesen; nach der angewandten Menge Acetat waren 0·5922 Grm. essigsaures Silber zu erwarten.

Das Acetat $C_6H_9Cl_2O.C_2H_3O$ hat demnach beim Kochen mit Barytwasser die zu erwartende Menge Essigsäure abgegeben.

Der circa 6 CC. fassende Rückstand von der Destillation der sauren Lösung wurde mit Wasser verdünnt (wobei einige harzige Flocken ungelöst blieben) und mit überschüssigem

[1] Dieses $BaSO_4$ wog 1·398 Grm., enthielt also 0·822 Grm. Baryum (gebunden gewesen an Chlor und an die gesammte organische Säure). Damit stimmt das beim I. Versuch gefundene Gesammtbaryum überein; es waren, um gerechnet auf das diesmal angewandte Acetat, 0·819 Grm. Baryum gewesen.

Barytwasser versetzt; dann wurde CO_2 durchgeleitet, aufgekocht, filtrirt, und im Filtrat Chlor und Baryum bestimmt.

Gewogen wurden:

0·8465 Grm. AgCl, enthaltend 0·2094 Grm. Chlor[1] (entsprechend 0·404 Grm. Ba)

und 0·835 Grm. $BaSO_4$, enthaltend 0·491 Grm. Baryum, wovon also 0·087 Grm. organisch gebunden waren.

Die Einwirkung von Barytwasser auf das Acetat $C_6H_9Cl_2O.C_2H_3O$ hat sich also keineswegs beschränkt auf die Zerlegung des letzteren in essigsaures Baryum und in den ursprünglichen Alkohol. Dieser Alkohol $C_6H_{10}Cl_2O$ hat vielmehr eine durchgreifende Veränderung erlitten, bei der beide Chloratome (fast das ganze Chlor) herausgenommen wurden und bei der neben anderen Producten eine organische, kaum flüchtige Säure entstand, und zwar so viel, dass die Menge des von ihr gebundenen Baryums beiläufig in folgendem Verhältniss zum Gewicht des Alkohols stand:

$$\frac{Ba}{2} : 2C_6H_{10}Cl_2O.$$

Es scheint fast, dass unter dem Einfluss des Ätzbaryt aus dem Alkohol $C_6H_{10}Cl_2O$ irgendwie ein aldehydartiger Körper entstanden ist, welcher dann „Verharzung" erlitten hat.

Verhalten des Acetats zu essigsaurem Silber.

Das Acetat $C_6H_9Cl_2O.C_2H_3O$ wurde hauptsächlich desshalb mit essigsaurem Silber behandelt, um zu erfahren, ob dabei beide Chloratome reagiren oder aber nur eines von beiden. (Im ersteren Fall müsste das Acetat eines Glycerins entstehen, im letzteren das eines Glycols).

4·5 Grm. Acetat wurden mit 11 Grm. Silberacetat (statt 7·1 Grm., für beide Chloratome) und circa 20 Grm. Eisessig im Rohr zehn Stunden auf 110—120° erhitzt, wobei das Rohr öfters geschüttelt wurde. Hierauf wurde die schwach gebräunte

---

[1] Zu diesem Chlor noch das im Destillat bestimmte hinzugeordnet, sind aus der verwendeten Acetatmenge 0·2346 Grm. Chlor, statt den darin enthaltenen 0·2557 Grm. herausgegangen.

Flüssigkeit vom Niederschlag abgegossen, der letztere einige Mal mit Äther nachgewaschen.

In diesem Niederschlag (AgCl und sehr viel unverändertes $AgC_2H_3O_2$) wurde das Chlorsilber bestimmt; es wurden gefunden 3·16 Grm. AgCl, enthaltend 0·7816 Grm. Chlor. Die angewandten 4·5 Grm. Acetat hatten enthalten 1·538 Grm. (34·18%) Chlor; die Hälfte davon ist 0·769. Es geht also beim Erhitzen des Acetats mit $AgC_2H_3O_2$ und Eisessig gerade die Hälfte des Chlors (nur das eine der beiden Chloratome) heraus.

Die ätherische Lösung wurde durch Erhitzen bis 130° vom Äther und der Hauptmenge der Essigsäure befreit; das rückständige Öl wurde mit Wasser, dann mit verdünnter Lösung von $NaHCO_3$, zuletzt wieder mit Wasser gewaschen und mit $CaCl_2$ getrocknet. Das so erhaltene, roth gefärbte Öl wog circa 4 Grm.

0·431 Grm. davon gaben 0·299 Grm. AgCl, enthielten also 17·14% Cl.

Der hier zu erwartende Körper $C_6H_9Cl.(C_2H_3O_2)_2$ verlangt 15·14% Cl, welchem Werthe sich der gefundene immerhin nähert.

Das in Rede stehende, dickliche Öl besass einen schwachen, faden Geruch, war schwerer als Wasser und destillirte im Vacuum (bei 20 Mm.) bei circa 140°; das Destillat war wasserhell und addirte kein Brom.

Reduction des Alkohols $C_6H_{10}Cl_2O$ (mittelst Eisen und Essigsäure).

20 Grm. des Alkohols wurden in 300 Grm. 60percentiger Essigsäure gelöst und 60 Grm. Eisenfeile dazugebracht. Nach drei Tagen hatte sich ein grauer Brei gebildet, der keinen Wasserstoff mehr entwickelte; es wurde Wasser zugegeben und dann ein Drittel abdestillirt. Das Destillat (in den ersten Antheilen ein leichtes Öl enthaltend) wurde mit frischem Eisessig und Eisen versetzt und damit wieder drei Tage unter häufigem Umschütteln stehen gelassen. Hierauf wurde Wasser zugegeben und durch eine Reihe von partiellen Destillationen ein leichtes Öl (circa 10 Grm.) herausdestillirt.

Um eventuell vorhandene Ester zu verseifen, wurde dieses Öl fünf Stunden mit Barytwasser gekocht.[1]

Darauf wurde zur Hälfte destillirt und aus dem Destillat durch fortgesetztes theilweises Destilliren, zuletzt unter Zusatz von Pottasche, das Öl wiederum abgeschieden; es wog nach dem Trocknen mit K_2CO_3 fast ebenso viel wie vor der Behandlung mit Barytwasser.

Dieses Öl wurde nun einige Mal mit Dephlegmator fractionirt destillirt. Zuletzt waren folgende Fractionen vorhanden:

Fraction 79°—84° circa 0·4 Grm. Leichtbewegliche Flüssigkeit von kohlenwasserstoffartigem Geruch; brannte mit schwach leuchtender Flamme; war nahezu chlorfrei; addirte ein wenig Brom; 0·1887 Grm. lieferten bei der Verbrennung 0·3352 Grm. CO_2 und 0·2092 Grm. H_2O; die Substanz enthielt also 48·4% C, 12·3% H und gegen 39·3% Sauerstoff. Wahrscheinlich war diese Fraction unreiner Äthylalkohol (dem Geruch nach enthielt sie etwas von einem Kohlenwasserstoff, auch war sie jedenfalls noch feucht).

Von 84—120° ging fast nichts über.

Fraction 120°—135°, circa 0·6 Grm. Leichtbewegliche Flüssigkeit von alkoholischem Geruch;

0·1506 Grm. davon gaben 0·3522 Grm. CO_2 und 0·154 Grm. H_2O; 0·0528 Grm. gaben 0·0039 Grm. AgCl; diese Fraction enthielt also 63·8% C, 11·3% H, 1·8% Cl und 23·1% O;

eine bei niedriger Temperatur durchgeführte, quantitative Bromaddition ergab Folgendes: 0·32 Grm. addirten 0·35 Grm. Brom. Da das dieser Brommenge entsprechende Molekulargewicht 146 viel zu gross ist, kann nur ein Theil der Fraction ungesättigt sein.

Ich glaube, dass diese Fraction (abgesehen von den mitgerissenen Spuren der folgenden Hauptfraction) ein solches Gemenge von Butyl- und Crotonylalkohol aufweist, wie man es bei der Reduction von Crotonaldehyd und seinen Substitutionsproducten erhält.[2]

---

[1] Dabei bildeten sich (von etwas, der Reduction entgangenem Alkohol) einige harzige Flocken und ein wenig Chlorbaryum (0·054 Grm. Cl. enthaltend).

[2] Die auffallende Bildung von „kohlenstoff-ärmeren" Verbindungen bei der Reduction von $C_6H_{10}Cl_2O$ rührt vielleicht daher, dass sich unter

Von 135—165° ging nur Wenig über.

Hauptfraction 165°—168°; — oberhalb 168° Siedendes war nicht vorhanden; bei der ersten Destillation war bei 170° ein geringer harziger Rückstand geblieben.

I. 0·3175 Grm. der Hauptfraction lieferten 0·6223 Grm. CO_2 und 0·237 Grm. H_2O.

II. 0·2647 Grm. gaben 0·275 Grm. AgCl.

In 100 Theilen:

	Gefunden I.	Gefunden II.	Berechnet für $C_6H_{11}OCl$
Kohlenstoff	53·45	—	53·53
Wasserstoff	8·28	—	8·18
Chlor	—	25·69	26·39
Sauerstoff	—	—	11·90
			100·00.

Aus dieser Elementaranalyse ergibt sich, dass sich die reducirende Wirkung von Eisen und Essigsäure darauf beschränkt hat, ein Chloratom im Molekül des Alkohols $C_6H_{10}Cl_2O$ durch ein Wasserstoffatom zu ersetzen.

Der so entstandene Alkohol

$$C_6H_{10}Cl.OH$$

ist eine ziemlich leicht bewegliche, wasserhelle Flüssigkeit von eigenthümlichem, etwas alkoholischem Geruch; dieselbe siedet, wie schon erwähnt, unter Atmosphärendruck bei 165—168°, ist schwerer als Wasser, löst sich erst in viel Wasser und wird beim Abkühlen mit Eis und Kochsalz sehr dicklich.

Brom addirt dieser Alkohol ebenso wenig, wie der ursprüngliche Alkohol $C_6H_{10}Cl_2O$, trotzdem dass beide der Zusammensetzung nach in die Reihe der ungesättigten aliphatischen Alkohole gehören.

---

dem Einfluss von Eisen und Essigsäure das (bei der Zinkäthylreaction angelagerte) Äthylen wieder abspaltet. In diesem Falle könnte einerseits das nascirende Äthylen sich mit Wasser zu Äthylalkohol verbinden und anderseits der Chlorcrotonylalkohol zu Butyl- und Crotonylalkohol reducirt werden.

Kochendes Barytwasser wirkt auf den Alkohol $C_6H_{11}ClO$ nicht ein (siehe oben).

In Wasser gelöst, erleidet er durch Natriumamalgam keine Veränderung.

In der Wärme wirkt Brom substituirend ein. 0·4 Grm. $C_6H_{11}ClO$ wurden unter Erwärmung, zuletzt bis 100°, mit Brom versetzt, wobei sich massenhaft Bromwasserstoff entwickelte; nach Zusatz von 0·6 Grm. Brom blieb die Bromfarbe erhalten. Die verbrauchte Brommenge entspricht beiläufig der Substitution eines Wasserstoffatoms durch Brom.

Chlorid des Alkohols $C_6H_{10}Cl_2O$.

Circa 15 Grm. des (bei der Einwirkung von Zinkäthyl auf αγ-Dichlorcrotonaldehyd als Endproduct entstandenen) Alkohols $C_6H_{10}Cl_2O$ wurden mit Phosphorpentachlorid versetzt, wobei anfangs mit Eiswasser gekühlt wurde; Chlorwasserstoff ging massenhaft weg; schon bei gewöhnlicher Temperatur verlief die Reaction fast bis zu Ende; zuletzt wurde mit einem Überschuss von PCl_5 eine halbe Stunde auf 100° erhitzt. Beim Erkalten krystallisirte überschüssiges PCl_5 heraus; das Ganze wurde in Wasser gegossen und das dabei abgeschiedene Öl (wegen PCl_3O) zuerst mit Wasser, dann eine halbe Stunde mit einer Lösung von $NaHCO_3$ geschüttelt (bis sich kein CO_2 mehr entwickelte), hierauf mit Wasser gewaschen und mit $CaCl_2$ getrocknet.

Bei der im Vacuum (20 Mm.) vorgenommenen Destillation destillirte beinahe Alles bei 100°.

I. 0·4326 Grm. des bei 100° Übergegangenen gaben 0·5986 Grm. CO_2 und 0·184 Grm. H_2O.

II. 0·2967 Grm. gaben 0·6872 Grm. AgCl.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für
	I.	II.	$C_6H_9Cl_3$
Kohlenstoff	37·75	—	38·4
Wasserstoff	4·72	—	4·8
Chlor	—	57·29	56·8
			100·0.

Dieses Chlorid

$$C_6H_9Cl_3$$

ist eine leicht bewegliche, wasserhelle Flüssigkeit von dem, den Halogenkohlenwasserstoffen gewöhnlich eigenen Geruch; dieselbe brannte mit grüngesäumter Flamme, jedoch nur, wenn der Dampf erhitzt wurde; sie destillirte bei 20 Mm. Druck bei circa 100°; bei der Destillation bei gewöhnlichem Druck fand theilweise Zersetzung statt.

Wiewohl ein Substitutionsproduct eines Kohlenwasserstoffs C_nH_{2n} addirte dieses Chlorid kein Brom.

Einwirkung von Barytwasser auf das Chlorid. 0·7572 Grm. Chlorid wurden mit Wasser und circa 10 Grm. Ätzbaryt im Silberkolben am Rückflusskühler zehn Stunden gekocht; dann wurde zum Theil destillirt:

Das Destillat besass einen lauchartigen Geruch und enthielt einige schwere Öltröpfchen, die kein Brom addirten.

Der Destillationsrückstand wurde durch CO_2 vom Ätzbaryt befreit, und dann auf den Gehalt an Chlor und Ba untersucht. Gewogen wurden:

1·233 Grm. AgCl, enthaltend 0·305 Grm. Chlor, — der Chlorgehalt des angewandten Chlorids hatte 0·434 Grm. betragen — und 1·1775 Grm. $BaSO_4$, enthaltend 0·692 Grm. Baryum, — den 0·305 Grm. Cl entsprechen (als $BaCl_2$) 0·589 Grm. Baryum, es bleiben also noch 0·103 Grm. Baryum, die von einer organischen Säure gebunden waren.

Das Chlorid $C_6H_9Cl_3$ gibt also beim Kochen mit Barytwasser nur zwei Chloratome ab; ausser der Salzsäure entsteht aber dabei noch eine organische Säure, und zwar steht die Menge des herausgegangenen Chlors zur Menge des organischen gebundenen Baryums beiläufig im Verhältniss $2Cl_2 : \frac{Ba}{2}$.

Verhalten des Chlorids zu alkoholischem Kali. Circa 4 Grm. Chlorid wurden mit viel Ätzkali und verdünntem Alkohol im Rohr acht Stunden auf 110—120° erhitzt; — beim Öffnen des Rohres zeigte sich kein Druck. Dann wurde Wasser zugegeben, mit Schwefelsäure angesäuert und zur Hälfte destillirt. Im Rückstand blieb viel von einem weichen, in Alkohol und Äther

löslichen, mit Wasserdampf etwas flüchtigen Harz. Das Destillat besass einen lauchartigen Geruch, reagirte sauer und enthielt nur wenige Öltropfen.

Natriumäthylat scheint auf das Chlorid ähnlich wie weingeistiges Kali zu wirken.

Einwirkung von Natrium auf das Chlorid. Bei gewöhnlicher Temperatur wirkt Natrium träge ein; sobald jedoch beim Erwärmen das Natrium zu schmelzen beginnt, findet sehr energische Reaction statt: Abscheidung von NaCl, die Flüssigkeit kommt ins Kochen und verschwindet nach und nach vollständig, keine Gasentwicklung. Das nur wenig gefärbte, blätterige Product wurde in Alkohol gebracht, worin sich beim Zerstossen der Krusten das überschüssige Natrium löste, dann wurde Wasser zugegeben, wobei die entstandene organische Substanz ungelöst blieb. Dieselbe bildete hornartige Krusten, die in den gewöhnlichen Lösungsmitteln unlöslich waren (polymere Kohlenwasserstoffe). Wie eine Chlorbestimmung in der wässerigen Salzlösung lehrte, war bei der Einwirkung von Natrium auf das (gewogene) Chlorid aus dem letzteren das ganze Chlor herausgegangen.

Diverses über den Alkohol $C_6H_{10}Cl_2O$.

Bromsubstitution. Während der Alkohol $C_6H_{10}Cl_2O$ Brom nicht addirt, wirkt auf ihn das Brom leicht substituirend ein. Bei gewöhnlicher Temperatur löst sich Brom im Alkohol ohne Veränderung auf (Farbe und Geruch bleiben erhalten); beim Erhitzen verschwindet das Brom und Bromwasserstoff tritt auf.

3 Grm. $C_6H_{10}Cl_2O$ wurden unter Erwärmung, zuletzt bis circa 60°, so lange mit Brom versetzt, bis kein Brom mehr verbraucht wurde, was nach Zusatz von circa 3 Grm. Brom der Fall war. Nun wurde, um den massenhaft entstandenen BrH zu entfernen, in Wasser gegossen, das Öl mit einigen Tropfen Natriumdisulfitlösung entfärbt und mit Wasser gewaschen; hiernach wog das (noch feuchte) Öl 4·7 Grm.; das Monobromsubstitutionsproduct $C_6H_9Cl_2BrO$ verlangt 4·4 Grm. Das Öl war übrigens, wie eine Vacuum-Destillation ergab, nicht einheitlich; wie es scheint, war neben dem, bei circa 160—170° bei 20 Mm. siedenden Alkohol $C_6H_8Cl_2Br.OH$ sein leichter flüchtiges (durch den BrH entstandenes) Bromid zugegen.

Oxydationsversuche. Diese, sowie die folgenden Versuche führten zu keinem klaren Resultate.

Circa 1 Grm. $C_6H_{10}Cl_2O$ wurden in drei Volumen rauchender Salpetersäure gelöst; nach einigen Minuten trat Erwärmung und Entwickelung rother Dämpfe ein, worauf das Gefäss in kaltes Wasser gestellt wurde. Nach 48 Stunden (CO_2 und Oxalsäure waren reichlich entstanden) wurde bis 120° abdestillirt. Das Destillat enthielt circa 0·3 Grm. Chlorpikrin. Der Rückstand (circa 0·3 Grm.) erstarrte beim Erkalten nur theilweise, er enthielt Oxalsäure und (nach dem Geruch) Monochloressigsäure; mit Wasser zusammengebracht, blieben circa 0·15 Grm. eines schweren Öles ungelöst, das sich in Kalilauge nicht löste, Stickstoff enthielt (nach der Na-Probe) und einen an Salpetersäureäther erinnernden Geruch besass. Die Salpetersäure scheint also das Molekül $C_6H_{10}Cl_2O$ ganz zerstört zu haben.

Chromsäure-Gemisch wirkt bei gewöhnlicher Temperatur auf den Alkohol $C_6H_{10}Cl_2O$ kaum ein; beim Erhitzen findet energische Reaction statt: viel CO_2 geht weg, das Chlor des Alkohols geht heraus, sehr viel Chromsäure wird verbraucht; es entsteht ein wenig Essigsäure (?) und ein nicht flüchtiger, halbflüssiger, harziger Körper.

Kalte, schwefelsaure Chamäleonlösung wird vom Alkohol $C_6H_{10}Cl_2O$ langsam entfärbt; der letztere verliert dabei Chlor.

Der Alkohol $C_6H_{10}Cl_2O$ reducirt kochende, mit etwas Ammoniak versetzte Silberlösung kaum merklich (nur in dem Grade als er von heissem Wasser verändert wird); wenn man aber noch etwas Kalilauge zugibt, so tritt starke Silberreduction unter Spiegelbildung ein, wobei gleichzeitig AgCl entsteht.

Verhalten zu Jodwasserstoff. Circa 6 Grm. $C_6H_{10}Cl_2O$ wurden mit 60 Grm. rauchender Jodwasserstoffsäure in einem Glasrohr zusammengebracht, wobei sofort Jodfärbung eintrat, und fünf Tage bei Zimmertemperatur unter häufigem Umschütteln stehen gelassen. Hiernach war der Röhreninhalt gleichmässig schwarz, am Boden der Röhre bemerkte man jedoch eine dickere, circa 4 CC. einnehmende Flüssigkeit. Durch Zusatz von Kalilauge wurde die Jodfärbung entfernt. Die wässerige Schicht, mit einem Theil des schwarzen Öles, wurde destillirt, wobei ein wenig Jodoform ins Destillat ging. Als das schwarze, dicke Öl (circa

4 Grm.) im Vacuum erhitzt wurde, destillirte (unterhalb 100°) nur wenig (circa 0·2 Grm.) eines fast farblosen Öles von äusserst stechendem Geruch, das Meiste blieb jedoch im Rückstand als pechartige Masse.

Auch als der Alkohol $C_6H_{10}Cl_2O$ mit rauchender Jodwasserstoffsäure (nach fünftägigem Stehen) auf circa 170° erhitzt wurde, traten fast nur schwarze, pechartige Massen auf; nur in ganz geringer Menge war ein flüssiger flüchtiger Kohlenwasserstoff entstanden.

Der Alkohol $C_6H_{10}Cl_2O$ gibt nicht die Jodoformreaction.

Verhalten zu Basen. Ein halbes Gramm $C_6H_{10}Cl_2O$ wurde mit kochendem Wasser und Bleioxyd eine halbe Stunde behandelt, wonach der „Alkohol" verschwunden war; dann zum Theil destillirt: das klare, fast geruchlose Destillat gab mit Fuchsin-Schwefligsäure keine Rothfärbung; dem, viel $PbCl_2$ enthaltenden Rückstand konnte durch Äther eine dicke, schwach gelbgefärbte, harzige Flüssigkeit von bitterem Geschmack entzogen werden.

Ebenso „verharzt" der Alkohol $C_6H_{10}Cl_2O$ beim Schütteln mit kalter Pottaschelösung, mit Kali- oder Natronlauge oder mit Barytwasser. Beim Schütteln mit kalter Natronlauge habe ich mich überzeugt, dass das ganze Chlor des „Alkohol" herausgeht.

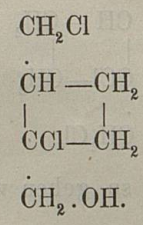
Darnach ist es höchst wahrscheinlich, dass unter dem Einfluss von Basen, wie ja auch das oben beschriebene Verhalten des Acetats zu kochendem Barytwasser darauf hinweist, aus dem Alkohol $C_6H_{10}Cl_2O$ beide Chloratome herausgenommen werden.

Hauptergebnisse.

Die mitgetheilte Untersuchung hat gelehrt, dass die Einwirkung von Zinkäthyl auf $\alpha\gamma$-Dichlorcrotonaldehyd verläuft nach der Gleichung:

$$\begin{array}{l} CH_2Cl \\ \cdot \\ CH \\ \cdot\cdot \\ CCl \\ \cdot \\ CHO \end{array} + Zn\begin{array}{l}\diagup CH_2 . CH_2H \\ \diagdown C_2H_5\end{array} = \begin{array}{l} CH_2Cl \\ \cdot \\ CH - CH_2 \\ | \quad | \\ CCl - CH_2 \\ \cdot \\ CH_2 . OZn . C_2H_5. \end{array}$$

Das so entstandene „Zwischenproduct“ zerfällt dann beim Eintragen in verdünnte Schwefelsäure in $ZnSO_4$, C_2H_6 und in den Alkohol



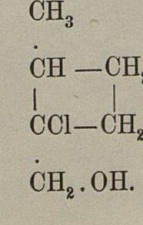
Durch den Umstand, dass dieser Alkohol ein Derivat des „Tetramethylen“ ist, sind so manche Eigenthümlichkeiten seines chemischen Verhaltens bedingt.

Der procentischen Zusammensetzung nach ist der Körper ein Chlorsubstitutionsproduct eines Alkohols von der allgemeinen Formel $C_nH_{2n}O$; dabei ist er jedoch gesättigt. Ähnliches gilt von seinen Derivaten.

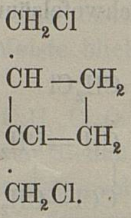
Nach obiger Constitutionsformel sind die beiden Chloratome des Alkohols $C_6H_{10}Cl_2O$ verschieden gestellt; das eine befindet sich im Tetramethylenring, das andere in einer Seitenkette. Ein solcher Unterschied in der Stellung von Halogenatomen ist bei Benzolderivaten von massgebendem Einfluss auf die Reactionsfähigkeit der Halogene. Gerade so ist es auch hier. Das eine Chloratom (jedenfalls das der Seitengruppe) reagirt sehr leicht; das andere geht nur ausnahmsweise Reactionen ein.

Essigsaures Silber nimmt aus dem Acetat $C_6H_9Cl_2.O.C_2H_3O$ nur ein Chloratom heraus.

Bei der Reduction des Alkohols $C_6H_{10}Cl_2O$ mittelst Eisen und Essigsäure geht ebenfalls nur ein Chloratom heraus; der (als Hauptproduct) entstandene Alkohol $C_6H_{11}ClO$ wird durch Barytwasser und durch Natriumamalgam nicht verändert und besitzt die Formel:



Wird das Chlorid



mit Barytwasser gekocht, so gehen von den drei Chloratomen nur zwei heraus.

Während in allen diesen Fällen das eine Chloratom nicht in Reaction tritt, erfolgt vollständige Herausnahme des Chlors, sowie totale „Verharzung“ beim Behandeln des Alkohols $C_6H_{10}Cl_2O$ mit Alkalien und ähnlich wirkenden Mitteln. Dieses aldehydartige Verhalten des Alkohols $C_6H_{10}Cl_2O$ rührt vielleicht daher, dass unter Umständen das Chloratom der Seitenkette Platz wechselt mit einem Wasserstoffatom der Alkoholgruppe, worauf sofort energische Reaction (Oxydation) eintritt.

Bei directer Oxydation zerfällt der Alkohol $C_6H_{10}Cl_2O$. Dies ist vielleicht zu vergleichen mit der beim Oxydiren eintretenden Zerstörung einiger Benzolderivate (o—Chlortoluol und andere Ortho-Derivate, Wasserstoff-Additionsproducte).

Über die aus Hydrochinon in der Natronschmelze entstehenden Körper.

Von **L. Barth** und **J. Schreder.**

(Aus dem I. Wiener Universitäts-Laboratorium) (XCVIII.).

(Vorgelegt in der Sitzung am 6. November 1884.)

Vor einiger Zeit (Monatshefte IV. 1883, pag. 176) haben wir mitgetheilt, dass beim Verschmelzen von Hydrochinon mit einem Überschusse von Ätznatron neben anderen Producten auch das dritte, bis dahin unbekannte Trioxybenzol entstehe, dem wir um an seine Provenienz und an die Stellung der Hydroxylgruppen zu erinnern den Namen Oxyhydrochinon gegeben haben.

Wir haben damals erwähnt, dass wir Näheres über diese interessante Substanz, sowie über die andern, bei der genannten Reaktion sich bildenden Körper berichten werden, wenn wir das mühselige Trennungs- und Reinigungsverfahren verbessert und uns in den Besitz etwas grösserer Mengen von Materiale gesetzt haben werden. Dies ist uns nun im Wesentlichen gelungen und im Nachfolgenden theilen wir die Resultate unserer neueren Versuche mit.

Über den Verlauf der Schmelzoperation selbst haben wir nichts neues mehr zu bemerken, nur sei nochmals hervorgehoben, dass bei gut geleiteten Operationen keine bemerkenswerthe Ausscheidung erfolgt, wenn man den Schmelzkuchen in verdünnte Schwefelsäure einträgt, sondern sich Alles zu einer klaren hellgelblichen Flüssigkeit löst. Die vereinigten sauren Lösungen wurden 12 mal mit Äther ausgeschüttelt. Aus 500 Grm. in Arbeit genommenen Hydrochinons resultirten circa 400 Grm., allerdings nach wasser- und ätherhältigen Ätherrückstandes; davon enthielten die 1. und 2. Ausschüttelung 285 Grm., die 3. und 4. 65 Grm., die 5. und 6. 32 Grm., die 7. bis inclusive 12. 26 Grm., die zwölfte speciell lieferte kaum 1 Grm.

Wir konnten denselben allerdings nicht vollständig trocknen, um eine genauere Angabe über die Rohausbeute zu machen, weil

zu starke Färbung und Zersetzung eintrat, glauben aber nicht zu hoch zu greifen wenn wir angeben, mindestens 50% des verwendeten Hydrochinons an Reaktionsproducten erhalten zu haben.

Es sei hier gleich bemerkt, dass diese Ätherrückstände ausser Oxyhydrochinon, dem schon in unserer ersten Mittheilung erwähnten, in Wasser schwer löslichen, an der Luft rasch blauschwarz werdenden Körper und unzersetztem Hydrochinon im Wesentlichen noch zwei neue Substanzen enthalten: Dihydrochinon und ein neues Hexaoxydiphenyl.

Die Verarbeitung derselben war etwas verschieden von der früher beschriebenen, da uns mannigfache Tastversuche — wenn auch von grossen Verlusten begleitet, einiges über die Eigenschaften der zu trennenden Verbindungen gelehrt hatten.

Zunächst constatirten wir, dass die Ätherauszüge 1—4 die Gesammtmenge des vorhandenen Hydrochinons und Dihydrochinons als den in Äther am leichtesten löslichen Substanzen enthielten. Diese wurden daher zunächst getrennt verarbeitet.

Man löste in Wasser, filtrirte von dem schwerlöslichen, sofort sich blau färbenden Pulver ab, versetzte unter Umrühren mit etwas Bleizuckerlösung, wodurch sehr dunkel gefärbte schmierige Flocken gefällt werden und die Flüssigkeit merklich lichter wurde, trennte von diesem der Menge nach nicht bedeutenden Niederschlage und versetzte sie mit Bleizuckerlösung der soviel Bleiessig zugesetzt war, dass die über dem jetzt massenhaft sich bildenden Niederschlage stehende Lösung nicht allzusauer reagirte. Es hat dies den Zweck, die Wiederauflösung des Oxyhydrochinonblei's durch die freiwerdende Essigsäure möglichst zu verhindern; während, wie wir uns durch besondere Versuche überzeugten, Hydrochinon- und Dihydrochinonblei nicht herausfallen, auch wenn die Flüssigkeit nur schwach sauer reagirt.

Der voluminöse Niederschlag wird in geschlossener Flasche mit Wasser durch Dekantiren gut gewaschen, durch Schwefelwasserstoff zerlegt und das Filtrat vom Schwefelblei 20—25 mal mit Äther ausgeschüttelt. Die nach dem Verjagen des Äthers bleibenden Rückstände, im Wesentlichen aus Oxyhydrochinon und dem neuen Hexaoxydiphenyl bestehend, wurden mit den oben erwähnten Rückständen der 5.—12. Ätherausschüttelung

der ursprünglichen sauren Lösung vereinigt. Diese krystallinischen Massen wurden möglichst von Äther befreit und dann mit wasserfreiem Amylalkohol angerührt und abgesaugt. Die auf dem Filter bleibenden Krystalle sind grau und dunkeln stark nach. Die abgesaugte Flüssigkeit ist zäh, braungefärbt und wird beim Stehen auch zusehends dunkler von Farbe.[1] Die graubräunlichen Krystalle werden in wasserfreiem Äther gelöst und die Lösung mit Thierkohle in der Kälte geschüttelt, wobei ziemliche Entfärbung zu beobachten ist. Der Äther wird verdampft, der Rückstand in Wasser aufgenommen und neuerdings in der Kälte mit Thierkohle unter Einleiten von Wasserstoff (zur Bewegung der Masse) behandelt.

Man filtrirte bei Luftabschluss und dampfte unter der Luftpumpe ein. Dabei zeigte sich stets neuerdings Dunkelfärbung der Lösung. Bei einer gewissen Concentration begann die Ausscheidung von krystallinischen Blättchen, die abgesaugt und getrocknet wurden. Sie bestehen im Wesentlichen aus dem äusserst luftempfindlichen neuen Hexaoxydiphenyl. Die Mutterlauge neuerdings unter der Luftpumpe eingedampft gab zunächst nochmalige Ausscheidung von Hexaoxydiphenyl, die wieder getrennt wurde, dann schied sich vornehmlich Oxyhydrochinon mit wenig Hexaoxydiphenyl aus. Diese letzte Ausscheidung wurde neuerdings in Wasser gelöst, entfärbt und so oft fraktionirt krystallisiren gelassen, bis endlich das Oxyhydrochinon schon ziemlich rein erhalten wurde.

Die Mutterlaugen dieser letzten Ausscheidung wurden verdünnt, durch Zusatz einiger Tropfen Bleizuckerlösung und Entfernen der entstehenden braunen Flocken entfärbt und das eben beschriebene Verfahren damit wiederholt, bis wieder eine gewisse Menge Oxyhydrochinon daraus abgeschieden worden war, freilich mit grossen Verlusten. Das gesammelte Oxyhydrochinon wurde schliesslich mehrmals aus Äther unter Zusatz von Thierkohle umkrystallisirt. Die nun schon ziemlich weisse Krystallmasse wurde in Wasser in der Kälte aufgenommen, im Vacuum eingedampft, nochmals von Spuren Hexaoxydiphenyls getrennt und nach Wiederholung dieses Verfahrens endlich rein erhalten.

---

1 Von ihrer Verarbeitung wird weiter unten die Rede sein.

Oxyhydrochinon.

Wenn das Oxyhydrochinon ganz rein, so ist seine Luftempfindlichkeit nicht gerade besonders bedeutend, doch dunkelt es bei längerem Aufbewahren merklich nach. Den Schmelzpunkt bestimmten wie zu 140°5 C. (uncorr.) Es krystallisirt wasserfrei, zeigte alle von uns schon früher angegebenen Reaktionen und gab bei der Analyse:

0·3103 Grm. Substanz gaben 0·6510 Gr. Kohlensäure und 0·1335 Grm. Wasser.

	Gefunden	$C_6H_6O_3$
C	57·21	57·14
H	4·78	4·76.

Es gelang uns von dem ganz reinen Präparate messbare Krystalle zu gewinnen.

Herr Dr. A. Brezina hatte die Freundlichkeit, die betreffende Untersuchung vorzunehmen und theilte uns darüber folgendes mit:

„Oxyhydrochinon, Krystallsystem monoklin.

Elemente $a:b:c:=0{\cdot}7485:1:1{\cdot}0106$; $\eta = 91°\,46{\cdot}2$

Formen c (001) m (110) p ($\bar{1}11$)

Winkel

			Rechnung	Messung
$m\,m'$	(110)	($1\bar{1}0$)	73° 36	73° 58
$m\,c$	(110)	(001)	88 35	88 13
$c\,p$	(001)	($\bar{1}\bar{1}1$)	60 23	60 45
$p\,\bar{m}$	($\bar{1}\bar{1}1$)	($\bar{1}1\bar{0}$)	31 2	31 2
$p\,p'$	($\bar{1}11$)	($\bar{1}\bar{1}1$)	62 47	62 10

Die Elemente sind durch Ausgleichung aus allen gemessenen Winkeln berechnet; alle Flächen geben vielfache Bilder, die Messungen sind deshalb wenig genau, so dass die Elemente auch auf

$$a:b:c = 0{\cdot}75:1:1{\cdot}01;\ \eta = 91°\,46$$

abgerundet werden können."

Acetylproduct.

2 Grm. Oxyhydrochinon wurden mit 2 Grm. geschmolzenem essigsauren Natron und der 10fachen Menge Essigsäureanhydrid durch einige Stunden am Rückflusskühler erhitzt. Die Reaktionsmasse wurde in Wasser gegossen und das sich bald krystallinisch ausscheidende Acetylproduct mit Wasser gewaschen, getrocknet und aus absolutem Alkohol umkrystallisirt. Schöne, weisse, luftbeständige, büschelförmig verwachsene Nadeln. Schmelzpunkt 96° 5 (uncorr.)

Da Mono-Di- und Triacetat des Oxyhydrochinons bei der Verbrennung ganz gleiche Zahlen liefern mussten, so wurde davon Umgang genommen und nur eine Essigsäure-Bestimmung gemacht.

1,1226 Grm. Substanz wurden mit Ätzkali am Rückflusskühler durch 2 Stunden gekocht. Sodann wurde die Flüssigkeit in eine Retorte gebracht, mit wässriger concentrirter Phosphorsäure im Überschusse versetzt und nun viermal, unter jedesmaligem Ersatze des übergegangenen Wassers, bis fast zu einem Fünftel des ursprünglichen Volums abdestillirt. Das Übergehende reagirte bei der letzten Destillation vollkommen neutral. Die vereinigten Destillate wurden nun mit $^1/_{10}$ Normalkalilösung titrirt.

Es wurden verbraucht 0·7364 Grm. KOH welche 0·7875 Grm. Essigsäure entsprechen. In Procenten:

	Gefunden	Berechnet für $C_6H_3O_3(C_2H_3O)_3$
Essigsäure.....	70·15	71·43

Einwirkung von Brom auf Oxyhydrochinon, Tribromoxychinon.

Oxyhydrochinon wurde mit trockenem Brom im Überschusse in einer Schale verrieben, bis es einen gleichförmig dünnen Brei darstellte. Das Brom wurde im Wasserbade verjagt und der gelbbräunliche feste Rückstand in starkem Alkokol gelöst. Die Lösung ist braun, die sich ausscheidenden krystallinischen Krusten sind ebenfalls braun gefärbt. Behandelt man diese Krystalle mit Wasser, so lösen sie sich mit prachtvoll violetter Farbe auf und

beim Concentriren über Schwefelsäure erhält man wieder Krystalle, die scheinbar ebenfalls violett gefärbt sind. Giesst man aber die Mutterlauge ab und presst die Krystalle, so sieht man, dass sie etwas missfärbig braun gefärbt sind. Wasser scheint also eine Zersetzung herbeizuführen. Desshalb wurde der Rest der aus Alkohol erhaltenen Substanz aus siedendem Chloroform umkrystallisirt[1], wobei er in Form von prächtig orangerothen Krystallkörnern erhalten wird, die sich beim Auskühlen des Lösungsmittels ziemlich rasch und vollständig ausscheiden. Die Substanz bleibt bei 180° noch unverändert, bei 206°—207° schmilzt sie zu einer undurchsichtigen Flüssigkeit. Beim längeren Aufbewahren in einem verschlossenen Glase beobachtet man, dass sich die Innenwände des Gefässes mit einem violetten Hauche beschlagen.

Die Analyse gab folgende Resultate:

0·3755 Grm. Substanz gaben 0·2729 Grm. Kohlensäure und 0·0097 Grm. Wasser

0·2624 Grm. Substanz gaben 0·4110 Grm. Bromsilber. In Procenten:

	Gefunden	Berechnet für $C_6HBr_3O_3$
C	19·82	19·94
H	0·29	0·28
Br	66·65	66·48

Durch die Einwirkung des Brom ist also, neben der Ersetzung von H_3 durch Br_3, auch eine Chinonbildung erfolgt und die Verbindung muss demgemäss als Tribromoxychinon bezeichnet werden.

Einwirkung von Schwefelsäure auf Oxyhydrochinon.

Löst man Oxyhydrochinon in der Kälte in concentrirter Schwefelsäure, so tritt eine bräunlich-grüne, oder auch dunkelgrüne Färbung ein die nach und nach in's Violette umschlägt. Erwärmt man nun im Wasserbade so wird die Farbe der Lösung prachtvoll dunkel kirschroth. Die Reaktion ist empfindlich und kann

[1] Die vorhergehende Alkoholbehandlung scheint deshalb zweckmässig damit sich etwa gebildete Bromoxylderivate dabei sicher zerlegen.

zur Erkennung des Oxyhydrochinons benützt werden. Es bildet sich dabei eine Sulfosäure, denn wenn man mit Bleicarbonat absättigt und vom ausgeschiedenen Bleisulfat filtrirt, so resultirt eine bleihaltige Lösung. Versucht man aber die Sulfosäure frei darzustellen, so erhält man stets braune Lösungen, die beim Concentriren dunkle Flocken abscheiden und also, wie es scheint in fortwährender Zersetzung begriffen sind.

Bei einem andern Versuche wurde daher das Absättigen der sauren Flüssigkeit mit Baryumcarbonat vorgenommen und das Filtrat vom schwefelsauren Baryt für sich concentrirt. Die gelbe barythältige Lösung färbte sich dabei dunkler und schied endlich braune Häute ab, die durchaus amorph, sich zur Analyse nicht empfahlen. Auf die Gewinnung eines brauchbaren Präparats zur Feststellung der Formel des bei dieser Einwirkung gebildeten Reaktionsproductes musste so verzichtet werden. Das beim Eindampfen zur Trockene in dunkelbraunen Häuten sich ausscheidende Barytsalz wurde probeweise mit Kaliumhydroxyd in der Silberschale verschmolzen.

Die Einwirknng geht ziemlich glatt vor sich, beim Ansäuern den Schmelze entweicht viel schweflige Säure und die Lösung ist eine vollständige. Äther entzieth derselben eine leicht krystallisirende Substanz. Die Reaktion konnte bisher nicht in grösserem Massstabe ausgeführt werden, scheint aber des Verfolgens werth zu sein.

Einwirkung von Salpetersäure auf Oxyhydrochinon. Oxychinhydron.

Tröpfelt man in eine kalte, mässig verdünnte Lösung von Oxyhydrochinon in Wasser, vorsichtig starke Salpetersäure, so trit Dunkelfärbung der Flüssigkeit ein und endlich sieht man wie kleine dunkelgefärbte Kryställchen dieselbe zu erfüllen beginnen. Öfteres Schütteln befördert die Ausscheidung. Man filtrirt, wäscht mit Wasser vollkommen aus und trocknet über Schwefelsäure. Kleine dunkel graublaue Krystalle mit schwachem Flächenschimmer. Sie sind stickstofffrei enthalten kein Krystallwasser und erwiesen sich bei der Analyse als das Chinhydron des Oxyhydrochinons also als Oxychinhydron.

0·2887 bei 100° getrockneter Substanz gaben 0·6013 Grm. Kohlensäure und 0·0998 Grm. Wasser,

in Procenten:

	Gefunden	Berechnet für $C_{12}H_{10}O_6$
C	56·80	57·60
H	3·84	4·00.

Wie man sieht, hängt derselben noch eine kleine Quantität eines sauerstoffreicheren Productes an, von dem wir sie, der geringen zur Verfügung stehenden Menge wegen, nicht ganz zu befreien vermochten.

Umkrystallisiren lässt sich der Körper wie es scheint nicht, wenigstens wird er aus Alkohol missfärbig erhalten. Hat man bei der Darstellung zu wenig Salpetersäure verwendet, so bewirkt ein neuerlicher Zusatz der letzteren zum Filtrate wieder eine Ausscheidung von Krystallen, aber diese sind dunkler gefärbt und offenbar nicht mehr so rein. Setzt man von Anfang an zu viel Salpetersäure zu, so entsteht gar keine Ausscheidung, sondern die Flüssigkeit bleibt klar und dunkel rothbraun gefärbt. Auch Chromsäure erzeugt in Oxyhydrochinonlösungen einen dunkelgefärbten krystallinischen Niederschlag, der nach dem Trocknen etwas heller wird. Das eigentliche Chinon haben wir bis jetzt nicht zu isoliren vermocht. Im Filtrate vom Oxychinhydron finden sich noch geringe Mengen dieses Körpers gelöst, daneben unkrystallisirbare braune Substanzen und etwas Oxalsäure.[1]

---

[1] Am Schlusse unserer Eingangs citirten ersten Mittheilung über das Oxyhydrochinon haben wir aus der Constitution dieses Phenols als des unsymmetrischen Trioxybenzols Folgerungen gezogen, welche die Constitution der Pyrogallussäure des Phloroglucins, der Gallussäure, Pyrogallocarbonsäure und der Ellagsäure betreffen.

Die Herren W. Will und O. Jung haben nun in ihrer Abhandlung „Zur Kenntniss des Daphnetins“ Berl. Ber. XVII. 1089—1091, (Vergl. auch W. Will und K. Albrecht, Berl. Ber. XVII, 2102) ebenfalls Betrachtungen über die Stellung der Hydroxyle in den drei isomeren Trioxybenzolen und der Carboxylgruppe zu den Hydroxylen in der Gallussäure und Pyrogallocarbonsäure angestellt. Ohne unserer ganz bestimmt gezogenen Schlüsse zu erwähnen, kommen sie zu denselben Resultaten, die wir schon vor mehr als Jahresfrist veröffentlicht hatten. Was sie anführen ist eine willkommene

δ-Hexaoxydiphenyl.

Es ist oben gesagt worden, dass die bei der Reindarstellung des Oxyhydrochinons sich ausscheidenden, schwerer löslichen

---

Bestätigung unserer Ansichten. Die Gründe aber, welche die genannten Autoren vorbringen, sind nicht so zwingender Natur, dass man daraus allein schon die genannten Stellungsfragen als endgiltig erledigt betrachten könnte. Wir halten unsere Argumentation für besser. Will und Jung folgern kurz etwa so: Phloroglucin ist das symmetrische Trioxybenzol, denn es zerfällt bei der Einwirkung des Chlor (nur) in Dichloressigsäure und es entsteht aus Resorcin in der Natronschmelze. Oxyhydrochinon ist das unsymmetrische, daher Pyrogallussäure das Trioxybenzol mit benachbarter Stellung der Hydroxyle. Vom Pyrogallol können sich nur zwei Monocarbonsäuren ableiten; die sind bekannt, ebenso die triäthylirten Säuren. Eine Triäthoxybenzoësäure ist aus dem Daphnetin erhalten. In derselben „wäre auch wie in der Methylcumarsäure und Dimethylumbellsäure die Carboxylgruppe in der Orthostellung zu einer Hydroxylgruppe anzunehmen", sie ist identisch mit der triäthylirten Pyrogallocarbonsäure, daher muss Pyrogallocarbonsäure die Stellung 1. 2. 3. 4. haben. Letzteres wird auch durch die Eisenreaktion der Pyrogallocarbonsäure bestätigt. — Dagegen ist Folgendes zu bemerken. Dass das Phloroglucin die Hydroxyle in der Stellung 1. 3. 5. hat, wird, wie ich schon längst hervorgehoben habe, wahrscheinlich gemacht durch den Zerfall in Essigsäure respective Dichloressigsäure. Aus der Bildung des Phloroglucins aus Resorcin einen Schluss auf die Constitution des ersteren zu ziehen, ist durchaus unstatthaft, denn durch Eintritt eines Hydroxyls in das Resorcin können je nachdem, alle drei Trioxybenzole entstehen.

Dass in der triäthoxylirten Benzoësäure, welche aus dem Daphnetin gewonnen wird und welche sich mit der Triäthylpyrogallocarbonsäure identisch erwies respective in der daraus dargestellten Trioxybenzoësäure die Carboxylgruppe zu einer Hydroxylgruppe in der Orthostellung sich befinde, weil auch in der Methylcumarsäure und Dimethylumbellsäure dasselbe der Fall ist, ist zwar ebenfalls wahrscheinlich, aber nicht bewiesen.

Unsere Betrachtungen, die (l. c.) allerdings nur ganz kurz ausgeführt sind, aber wie wir glaubten doch verständlich sein sollten, sind folgende Im Oxyhydrochinon sind die Hydrohyle in der Stellung 1. 2. 4., damit ist auch für die Pyrogallussäure die Stellung 1. 2. 3. und für Phloroglucin 1. 3. 5. festgestellt. Die Reihenfolge in den wir die drei Isomeren genannt haben ist zu beachten, sie ist dieselbe in der sich logisch nacheinander die Constitutionsformeln ergeben. Über die Anordnung der Hydroxyle in der Pyrogallussäure und dem Phloroglucin wusste man bis dahin nichts Sicheres, nur das konnte man behaupten, dass in der erstern die symmetrische Stellung nicht vorhanden sein könne. Denn sie entsteht durch das Zwischenglied

Krystalle im Wesentlichen aus dem neuen Hexaoxydiphenyl bestehen. Eine weitere Quantität gewinnt man noch aus den dunkelbraun gefärbten, fast theerartig sich verdickenden amylalkoholischen Mutterlaugen, die beim Waschen und Absaugen des Gemenges von Oxyhydrochinon und Hexaoxydiphenyl erhalten worden waren. Man löst diese braunen Massen in Wasser versetzt mit etwas Bleizucker unter Umrühren filtrirt von dem dunkeln,

---

der Gallussäure aus der symmetrischen Dioxybenzoësäure in der eben der eine nothwendige Platz schon durch das Carboxyl besetzt ist. Nun ist das Oxyhydrochinon sicher als 1. 2. 4. Trioxybenzol nachgewiesen, folglich muss Pyrogallussäure 1. 2. 3. und daher muss auch Phloroglucin 1. 3. 5. sein.

Was die Carbonsäuren des Pyrogallols betrifft, so ist deren Stellung, wie wir glauben endgiltig dadurch entschieden, dass Pyrogallussäure 1. 2. 3. ist und dass Gallussäure sowohl aus symmetrischer Dioxybenzoësäure als auch aus Protokatechusäure entsteht, während sie aus Dijodsalicylsäure nicht erzeugt werden kann. (Über diesbezügliche Versuche, die in meinem Laboratorium angestellt werden, wird nächstens Herr H. Fischer berichten.) Die Herren Will und Jung sind so freundlich zu constatiren, dass diese Thatsache mit ihren Ansichten sich in Übereinstimmung befinden, „obwohl die Anwendung der Kalischmelze in dieser Hinsicht keine sicheren Schlüsse gestatte".

Was den Werth der Kalischmelze zur Ortsbestimmung betrifft, so habe ich mich über diesen Gegenstand schon mehrfach ausgesprochen, kann daher dies jetzt füglich unterlassen. Ich will nur anführen, dass Umlagerungen, die in der That zu falschen Schlüssen führen können, weil sie nicht als Nebenreaktionen in unbedeutendem Masse, sondern fast quantitativ auftreten, ziemlich selten sind und dass für einzelne Fälle nachgewiesen wurde (Phenolsulfosäuren, Benzoldisulfosäuren), dass dieselben vor der eigentlichen Einwirkung des schmelzenden Kalis stattfinden. Aber um diese Frage handelt es sich im vorliegenden Falle gar nicht. Hier handelt es sich darum, ob vorhandene Hydroxyle in der Protokatechusäure oder symmetrischen Dioxybenzoësäure (α-Resorcylsäure) ihre Plätze wechseln, Verbindungen, also sich als nicht stabil erweisen sollten, die ja doch in der Kalischmelze entstanden sind. Umlagerungen sind schon bei den verschiedensten Reaktionen beobachtet worden, welche **auch** zur Ortsbestimmung herangezogen wurden. Eine Wanderung von Hydroxylen, wie sie in dem Falle nöthig wäre, um das Entstehen von Gallussäure aus Protokatechusäure und symmetrischer Dioxybenzoësäure zu erklären, wenn Gallussäure nicht die Stellung 1. 3. 4. 5. hätte, ist aber nie constatirt worden. Aus diesen Gründen müssen wir unsere früher gezogenen Schlüsse als vollkommen richtig, aufrecht erhalten.

B.

schmierigen Niederschlage ab und fällt das Filtrat mit Bleizucker vollständig aus. Die vom Bleiniederschlag ablaufende Flüssigkeit enthält keine nennenswerthe Menge von organischer Substanz mehr. Der Niederschlag selbst wird bei Luftabschluss durch Decantiren gewaschen und mit Schwefelwasserstoff zerlegt. Die nunmehr erhaltene Lösung wird mit Äther oftmals (20—25 mal) extrahirt, der Äther verdampft und der Rückstand unter der Glocke einer Luftpumpe längere Zeit sich selbst überlassen. Nach und nach erstarrt er zu einem dicken Krystallmagma das durch Absaugen von dem unkrystallisirbaren Syrup getrennt wird. Diese Krystalle bestehen aus unreinem Hexaoxydiphenyl; sie werden mit den, wie oben beschrieben, gewonnenen Partien vereinigt. Durch oftmaliges Umkrystallisiren aus Wasser, Behandeln mit Thierkohle und schwefliger Säure können sie endlich völlig gereinigt werden.

Das Hexaoxydiphenyl erscheint dann in fast farblosen blättchenförmigen Krystallen, ähnlich wie Naphtalin aussehend. Es ist im feuchten Zustande ausserordentlich empfindlich gegen Luft und wird rasch blau und endlich fast schwarz. Trocken hält es sich etwas besser aber auch in gut verschlossenen Gefässen färbt es sich nach einiger Zeit blaugrau. In Wasser ist es ziemlich schwer löslich, leicht in Alkohol und Äther. Versetzt man eine wässerige Lösung mit etwas Eisenchloridlösung, so tritt eine rothe Färbung ein, dann entsteht ein schmutzig blauer undeutlich krystallinischer Niederschlag. Mit Ätzkali versetzt, färbt sich eine Lösung dieses Hexaoxydiphenyls blutroth. Der Schmelzpunkt desselben konnte nicht bestimmt werden, weil gegen 290° Schwärzung und beginnende Verkohlung eintritt.

Die Analyse lieferte folgendes Resultat:

0·300 Grm. Substanz gaben 0·6345 Grm. Kohlensäure und 0·1115 Grm. Wasser, d. i. in Procenten:

	Gefunden	Berechnet für $C_{12}H_{10}O_6$
C	57·68	57·60
H	4·13	4·00

Das δ-Hexaoxydiphenyl ist der zersetzlichste und veränderlichste der Substanzen, die aus Hydrochinon in der Natron-

schmelze entstehen und auch die Ursache warum sich die Rohprodukte so sehr verschmieren und erst mit grossen Verlusten getrennt und gereinigt werden können. Was die Bezeichnung des neuen Körpers betrifft, so haben wir sie gewählt, weil die Isomeren desselben, welche sich von der Pyrogallussäure ableiten die entsprechenden Bezeichnungen α, β, γ tragen, weil, wenn wir nach sonstigen Analogien vorgehend, denselben etwa Dioxyhydrochinon genannt hätten eine Verwechslung künftig nicht ausgeschlossen wäre, da vom Oxyhydrochinon selbst noch andere isomere Hexaoxydiphenyle abgeleitet werden können, für die dann eine neuerliche Unterscheidung nöthig werden würde.

Acetylproduct

unter Anwendung der Liebermann'schen Reaktion dargestellt, scheidet sich beim Eingiessen der essigsauren Masse in Wasser fast farblos krystallinisch aus. Nach dem Waschen und Trocknen wird es aus absolutem Alkohol umkrystallisirt. Lange, weisse, in Alkohol, selbst in warmem, schwerlösliche Nadeln.

Da die Zahlen für verschiedene Acetylproducte unter einander fast gar nicht differiren, da überhaupt unter den angegebenen Verhältnissen das höchste, also sechsfach acetylirte Product zu erwarten war, so haben wir von einer Analyse Umgang genommen und nur zum Vergleiche den Schmelzpunkt bestimmt, da derselbe für die Acetylderivate des α, β, γ Hexaoxydiphenyls bekannt ist. Das erste schmilzt bei 145° (Liebermann), das zweite bei 170° (Barth und Goldschmiedt) das dritte bei 163°—164° (Cobenzl). Die Acetylverbindung unseres neuen Hexaoxydiphenyls zeigt einen Schmelzpunkt von 172°.

Dihydrochinon.

Diese Substanz ist, wie schon erwähnt, in den ersten vier Ätherauszügen der angesäuerten Schmelze enthalten. Die Verarbeitung derselben wurde schon früher mitgetheilt. Das Filtrat von den unlöslichen Bleiverbindungen des Oxyhydrochinons und Hexaoxydiphenyls, wurde mit Bleiessig versetzt. Es fällt ein weisser Niederschlag in reichlicher Menge heraus, der alles vor-

handene Dihydrochinon enthält, aber auch nur dieses und nicht das in der Flüssigkeit ebenfalls reichlich vorhandene und nicht in die Reaktion eingetretene Hydrochinon. Wir haben uns durch besondere Versuche überzeugt, dass dieser letztere Körper aus einer Flüssigkeit, die Bleizucker enthält, durch Bleiessig niemals gefällt wird, sondern von diesem nur dann, wenn die Lösung kein neutrales Bleiacetat enthält.

Das Dihydrochinonblei wird filtrirt, gewaschen und mit Schwefelwasserstoff zerlegt. Das Filtrat vom Schwefelblei gibt an Äther leicht alles Dihydrochinon ab. Nach dem Verjagen des Äthers hinterbleibt eine bräunlich gelbe Krystallmasse, die in Wasser gelöst und mit Thierkohle unter Zusatz von schwefliger Säure entfärbt wurde. Nach zwei- bis dreimaligem Umkrystallisiren ist die Substanz rein. Sie bildet fast farblose, ziemlich grosse, verwachsene Blättchen, die leider nicht in messbarer Form erhalten werden konnten, obwohl das Dihydrochinon eine ausnehmende Tendenz hat, leicht und schnell zu krystallisiren. Es löst sich sehr leicht in Äther und Alkohol, etwas schwieriger in Wasser. Sein Geschmack ist stark und rein süss. Bei 237° (uncorr.) schmilzt es unter Bräuung. Es krystallisirt ohne Krystallwasser.

Bei der Analyse lieferte es folgende Zahlen:

I. 0·3028 Grm. Substanz gaben 0·7310 Grm. Kohlensäure und 0·1280 Grm. Wasser

II. 0·3041 Grm. Substanz gaben 0·7347 Grm. Kohlensäure und 0·1301 Grm. Wasser.

In Procenten:

	Gefunden		Berechnet für
	I.	II.	$C_{12}H_{10}O_4$
C.....	65·84	65·89	66·06
H.....	4·69	4·75	4·59

Eine wässerige Lösung des Dihydrochinons wird auf Zusatz von etwas Eisenchlorid roth gefärbt und lässt, wenn von letzterem kein Überschuss angewendet wurde, nach kurzer Zeit grünlich blau schimmernde Nadeln des betreffenden Chinhydrons herausfallen.

Dieses wird am besten auf folgende Weise erhalten:

Chinhydron des Dihydrochinons, oder Dichinhydron.

In die kalte, verdünnte Lösung des Dihydrochinons, tröpfelt man vorsichtig eine nicht allzu concentrirte Eisenchloridlösung. Ein Überschuss von Eisenchlorid ist schädlich, doch kann man nach ein paar Versuchen im kleinen ziemlich leicht an den Farbennuancen den richtigen Punkt erkennen, wenn hinlänglich von dem Eisensalze zugesetzt ist. Alsbald beginnt dann, namentlich beim Schütteln, die Ausscheidung des Chinhydrons in Form feiner, glänzender, blau-violett, manchmal grünlich schillernder Nädelchen. Die richtige Farbe derselben ist sehr schwer zu bestimmen.

Diese werden abfiltrirt, ausgewaschen und dann aus verdünntem Alkohol, in dem sie sich mit rother Farbe lösen, umkrystallisirt. Nach dem Trocknen sind sie sehr dunkel-blau-grün violett mit dunkelgrünem metallisch glänzendem Reflexe. Sie sind in Wasser fast unlöslich, leicht löslich dagegen in Alkohol und Äther. In Wasser suspendirt und mit Eisenchlorid neuerdings behandelt, verwandeln sie sich in das später zu beschreibende Chinon, doch kann dieses auf dem Wege nicht rein erhalten werden. Schwefelige Säure entfärbt sie beim Erwärmen sofort vollständig. Der Schmelzpunkt des Dichinhydrons ist nicht bestimmbar, weil früher Zersetzung eintritt. Es krystallisirt wasserfrei.

Bei der Verbrennung erhielt man:

0·3402 Grm. Substanz gaben 0·7405 Grm. Kohlensäure und 0·1040 Grm. Wasser,

oder in Procenten:

	Gefunden	Berechnet für $C_{12}H_8O_4$ resp. $C_{24}H_{16}O_8$
C	66·39	66·67
H	3·79	3·70.

Chinon des Dihydrochinons oder Dichinon.

Zur Darstellung dieses Körpers verfährt man zweckmässig folgendermassen.

Zu der siedend heissen concentrirten Lösung des Dihydrochinons wird Eisenchlorid im Überschusse zugegeben. Die Flüssigkeit färbt sich dunkelroth und wird dann ganz plötzlich lichtgelb. Man kühlt nun rasch ab und alsbald erfüllt sich die Flüssigkeit mit haarfeinen, strohgelben Nadeln. Die Reaktion verlauft fast quantitativ. Nach einiger Zeit werden sie abfiltrirt und sehr gut ausgewaschen, bis die Waschwässer keine Eisenreaktion mehr zeigen. Der Körper wird so ganz rein erhalten. Weder aus Wasser noch aus Alkohol lässt er sich ohne Zersetzung umkrystallisiren. Sein Schmelzpunkt liegt circa bei 186°—187°, aber er beginnt sich bei dieser Temperatur schon theilweise zu zersetzen.

Er ist krystallwasserfrei und zeigte folgende Zusammensetzung

0·3037 Grm. Substanz gaben 0·7490 Grm. Kohlensäure und 0·0774 Grm. Wasser,

d. i. in Procenten:

	Gefunden	Berechnet für $C_{12}H_6O_4$
C	67·26	67·29
H	2·83	2·80

Dem Filtrate vom Dihydrochinonblei kann nach der Behandlung mit Schwefelwasserstoff durch Äther noch eine beträchtliche Menge Hydrochinon (wir erhielten über 80 Grm.) entzogen werden, so dass beiläufig ein Fünftel des zur Reaktion verwendeten Hydrochinons nicht in dieselbe eingetreten war.

Noch haben wir ein paar Worte über den Eingangs erwähnten, beim Behandeln der ursprünglichen Ätherrückstände mit Wasser als fast unlösliches weisses Krystallpulver sich ausscheidenden Körper zu sagen.

Leider ist es uns vorderhand nicht gelungen seine Zusammensetzung genau zu ermitteln. Er bildet sich in relativ geringer Menge (es standen uns nur wenige Gramme zur Verfügung) und

ist so empfindlich gegen Luft, dass er beim Abfiltriren und Auswaschen sofort blau wird und selbst in ganz trockenem Zustande noch immer nachdunkelt, endlich fast schwarz wird. Er lässt sich zwar mittelst schwefliger Säure, ja sogar mittelst Natriumamalgams entfärben, aber er erscheint dann in Flocken, die völlig amorph zu sein scheinen und womöglich noch luftempfindlicher sind. Analysen verschieden lang aufbewahrter Präparate stimmten unter einander nicht gut überein. Eine mit dem am wenigst gefärbten Präparate ausgeführte scheint darauf hinzudeuten, dass mindestens drei Moleküle Hydrochinon bei seiner Bildung betheiligt sein müssen und dass überdies theilweise Oxydation (Hydroxylirung) eingetreten ist. Bei der Destillation mit Zinkstaub verkohlt der Körper grösstentheils, Diphenyl konnte in der geringen Menge Destillats nicht nachgewiesen werden. Auch Versuche, Derivate des Körpers darzustellen, aus denen ein Schluss auf seine Constitution hätte gezogen werden können, ergaben bisher kein brauchbares Resultat. Es scheint uns jedoch die Möglichkeit nicht ausgeschlossen, mit Hilfe der Erfahrungen, die wir gesammelt haben, bei einer neuen Darstellung denselben analysenrein zu erhalten. Wir gedenken darüber gelegentlich zu berichten, wenn wir in der Lage sind, neue Mengen von Hydrochinon verarbeiten zu können und dabei auch vielleicht noch einige Abkömmlinge der im Vorstehenden charakterisirten Verbindungen zu erhalten, deren Kenntniss uns aus mehreren Gründen wünschenswerth erscheint.

Schliesslich sei noch bemerkt, dass Versuche im Gange sind, das Oxyhydrochinon auch noch auf anderem Wege synthetisch zu erhalten.

Über Resorcinfarbstoffe.

Von P. Weselsky und R. Benedikt.

(Vorgelegt in der Sitzung am 6. November 1884.)

Wir haben im Anschluss an eine Untersuchung über einige farbige Derivate der Resorcinäther[1] vor einigen Jahren das Studium der beiden merkwürdigen, als „Weselsky's Diazoresorcin und Diazoresorufin" bekannten Körper wieder aufgenommen und bereits eine Reihe interessanter Daten gesammelt; es ist uns jedoch bisher nicht gelungen, die Arbeit vollständig zum Abschlusse zu bringen. Die Mittheilungen, welche Heinrich Brunner und Charles Krämer[2] vor Kurzem über denselben Gegenstand gemacht haben, zwingen uns, die bis heute gefundenen Resultate zu veröffentlichen, wobei wir gleich bemerken, dass dieselben in den meisten Punkten von den Angaben von Brunner und Krämer abweichen.

Auch wir sind der Ansicht und haben dieselbe auch schon ausgesprochen,[3] dass die Formeln, welche Weselsky zur Zeit der ersten Entwicklung der Structurtheorie aufgestellt hat, den Thatsachen durchaus nicht mehr entsprechen, sind aber auch heute noch nicht in der Lage, Näheres über die Constitution dieser Farbstoffe auszusagen. Wir können uns aber ebensowenig mit den jeder wissenschaftlichen Basis entbehrenden Formeln von Brunner und Krämer befreunden. Wir gehen im Folgenden umsoweniger in eine genaue Analyse einer jeden einzelnen ein, als wir, wie wir zeigen werden, schon gegründete Zweifel an der Richtigkeit der von diesen Forschern aufgestellten empirischen Formeln hegen, wobei wir besonders auf unsere Analysen des mit grösster Sorgfalt gereinigten Acetyldiazoresorufins hinweisen.

---

1 Monatshefte für Chemie, I., 886.

2 Berl. Ber. 17. 1847, 1867 und 1875.

3 l. c. pag. 887. Fussnote.

Unsere Arbeiten sind durch die Herren Bindschedler, Busch & Co. in Basel sehr gefördert worden, indem uns dieselben nicht nur grosse Quantitäten Diazoresorcin und Diazoresorufin zur Verfügung stellten, sondern uns auch werthvolle Mittheilungen über deren Darstellung und Verhalten machten.

Weselsky's Diazoresorcin.

Da wir uns bewusst waren, dass das Diazoresorcin mit den wahren Diazoverbindungen in gar keinem Zusammenhange steht, machten wir den Vorschlag,[1] dasselbe vorläufig als „Weselsky's Diazoresorcin" zu bezeichnen. Brunner und Krämer ziehen dagegen vor, diese Verbindung Azoresorcin zu nennen, obwohl dieser Name von der allgemein gebräuchlichen chemischen Nomenclatur für einen ganz anderen Körper in Anspruch genommen wird. Wir bleiben daher auch noch weiter bei unserer Bezeichnung.

Das Verfahren Weselsky's[2] zur Darstellung des Diazoresorcins kann insoferne etwas abgeändert werden, als man grössere Mengen Resorcin auf einmal verarbeiten und ein im Verhältniss weit geringeres Quantum Äther anwenden kann.

Man löst z. B. 1 Kilo Resorcin in circa 40 Liter Äther.

Wie wir berichtet haben,[3] kann das Weselsky'sche Reagenz, die grüne, mit Salpetrigsäuredämpfen gesättigte Salpetersäure, mit Vortheil durch rothe, rauchende Säure ersetzt werden. Man erhält auf diese Weise ein weit reineres, krystallinisches Diazoresorcin, während dem mit der grünen Säure dargestellten stets beträchtliche Mengen Diazoresorufin beigemengt sind. Zahlreiche Ausbeuteversuche lieferten im Mittel 40—45, zuweilen auch 60 Procent vom angewandten Resorcin.

Der Stickstoff des Diazoresorcins wird nur zum geringsten Theile von der Untersalpetersäure, zum grösseren von der Salpetersäure geliefert, was daraus hervorgeht, dass die in der angewendeten rothe Säuren enthaltene Untersalpetersäure bei weitem nicht genug Stickstoff enthält, um die erhaltene Quantität Farbstoff zu liefern.

---

[1] l. c.

[2] Liebig's Annalen **162**. 273.

[3] Monatshefte für Chemie **2**. 369. Fussnote.

Es wurden z. B. 10 Grm. Resorcin in 500 CC. Äther gelöst und mit 6 CC. rother Salpetersäure versetzt, welche im Cubikcentimeter 0·0383 Grm. Untersalpetersäure (N_2O_4) enthielt. Die Ausbeute betrug genau 40 Grm. Diazoresorcin. Nehmen wir für dasselbe den von Brunner und Krämer gefundenen niedrigen Stickstoffgehalt von 6·06% als richtig an, so enthalten 4 Grm. Diazoresorcin 0·2424 Grm. Stickstoff, wovon die in 6 CC. der rothen Säure enthaltene Untersalpetersäure nur 0·0465, also kaum den fünften Theil liefern konnte.

Schon daraus folgt, dass die Auffassung von Brunner und Krämer irrig sein müsse, nach welcher sich bei der Darstellung des Diazoresorcins zuerst durch die Einwirkung von salpetriger Säure Nitrosoresorcin bilde, welches sich dann unter Wasseraustritt mit Resorcin vereinige. Dies geht ferner noch daraus hervor, dass das Diazoresorufin, welches seine Entstehung höchst wahrscheinlich einem derartigen Condensationsprocesse verdankt, nicht, wie Weselsky ursprünglich annahm und auch Brunner und Krämer meinen, ein Anhydrid, sondern, wie wir zeigen werden, ein Reductionsproduct des Diazoresorcins ist.

Salze des Diazoresorcins. Brunner und Krämer geben an, dass sich Diazoresorcin und Diazoresorufin „nicht nur mit Basen, sondern auch mit Säuren zu Salzen verbinden.“ Diese Beobachtung ist nicht neu, da wir das Verhalten von Diazoresorcin gegen Salpetersäure und Schwefelsäure bereits beschrieben haben.[1] Die Verbindungen sind so lose, dass sie schon beim Kochen mit Wasser zerfallen, das Diazoresorcin ist somit eine sehr schwache Base. Der basische Charakter nimmt nun bekanntlich durch den Eintritt von Halogenen rasch ab (vergl. z. B. Anilin und Bromaniline) und es erscheint daher ganz unverständlich, wie Brunner und Krämer die beim Bromiren von Diazoresorcin und Diazoresorufin in alkalischer Lösung entstehenden Producte, welche die Behandlung mit Wasser und sogar ein längeres Kochen in alkoholischer Lösung vertragen, ohne Bromwasserstoffsäure abzugeben, als Bromhydrate auffassen können. Es geschieht dies offenbar nur, um auch diese Producte in die willkürlich aufgestellten Formeln zu pressen.

---

[1] Monatshefte für Chemie. I., 889.

Diazoresorufin.

Diazoresorufin wurde in der Fabrik der Herren Bindschedler, Busch & Co. in grösseren Mengen durch Einwirkung von Nitrosylschwefelsäure auf Resorcin, dargestellt. Die Vorschrift von Brunner und Krämer stimmt ziemlich genau mit dem dabei befolgten Verfahren überein. Auf die Reinigung des Productes, welchem andere Farbstoffe sehr hartnäckig anhaften, wurde die grösste Sorgfalt verwendet.

Die Darstellung des Diazoresorufins aus Resorcin und Nitrosoresorcin nach dem Patente von Bindschedler, Busch & Co.[1] ist weniger vortheilhaft, weil die Bereitung grösserer Mengen des Mononitrosoresorcins auf Schwierigkeiten stösst. Diese Bildungsweise ist aber, wie auch Brunner und Krämer mit Recht hervorheben, theoretisch wichtig, weil dadurch bewiesen wird, dass das Diazoresorufin nicht der von Liebermann[2] aufgestellten Formel entspricht, nach welcher es vom Dinitrosoresorcin abstammen würde.

Aus welchem Grunde die Condensation von Nitrosoresorcin und Resorcin gerade nach dem von Brunner und Krämer gegebenen Schema verlaufen soll, ist uns nicht ersichtlich, und wir haben wohl noch mehr Grund an der Richtigkeit dieser Hypothese zu zweifeln, wenn wir uns vor Augen halten, dass es noch gar nicht erwiesen ist, dass die Nitrosoresorcine wahre Nitrosoverbindungen sind. Sind doch die bisherigen Ansichten über diese Körperclasse durch die schönen Untersuchungen Heinrich Goldschmidt's stark erschüttert worden!

Weselsky, welcher das Diazoresorufin durch Erhitzen von Diazoresorcin mit concentrirter Schwefelsäure auf 210° zuerst darstellte, hielt dasselbe für ein durch Wasseraustritt entstandenes Condensationsproduct des Diazoresorcins und dieser Anschauung schliessen sich auch Brunner und Krämer an.

Wir haben dagegen nachgewiesen, dass das Diazoresorcin durch Reduction in Diazoresorufin übergeht.

Die blaue Lösung von Diazoresorcin in verdünntem Ammoniak nimmt z. B. bei Zusatz von wenig Zinkstaub sofort die

---

[1] Deutsches Pat. 14622 vom 30. December 1880.

Farbe und Fluorescenz der Diazoresorufinlösungen an, versetzt man nun mit Salzsäure, so fällt Diazoresorufin. In dieser Weise dargestellt enthält es häufig noch unreducirtes Diazoresorcin, desshalb verfährt man noch besser so, dass man so lange Zinkstaub hinzufügt, bis die Flüssigkeit in Folge der Bildung von Hydrodiazoresorufin vollständig entfärbt ist. Dann filtrirt man ab, oxydirt durch Einblasen von Luft und fällt mit Salzsäure.

Auch durch Kochen seiner sehr verdünnten ammoniakalischen Lösung mit Natriumbisulfit lässt sich Diazoresorcin in sehr reines Diazoresorufin überführen.

Ähnlich wirken andere alkalische Reductionsgemenge, wie Traubenzucker und kohlensaures Natron, Eisenvitriol und Ammoniak etc.

Saure Reductionsmittel, z. B. Zinn und Salzsäure verwandeln das Diazoresorcin in salzsaures Hydrodiazoresorufin (Weselsky).

Die Umwandlung von Diazoresorcin in Diazoresorufin gelingt sehr gut mit saurer Eisenchlorürlösung. Man kocht 1 Theil Diazoresorcin mit 2 Theilen Eisenchlorür und 10 Theilen rauchender Salzsäure, bis sich alles zu salzsaurem Hydrodiazoresorufin gelöst hat und verdünnt sodann mit Wasser. Nun kommt das bei der Reduction gebildete Eisenchlorid zur Wirkung, es oxydirt die Hydroverbindung zu Diazoresorufin, welches ausfällt.

Man erhält nach diesen verschiedenen Verfahren sehr gute Ausbeuten, meist 80 bis 90% vom angewandten Diazoresorcin.

Diazoresorufin bildet sich ferner in geringer Menge bei der Oxydation von salzsaurem Amidoresorcin mit rothem Blutlaugensalz, neben einem Farbstoff, welcher sich in Ammoniak mit blauer Farbe ohne Fluorescenz löst.

Die Angabe von Brunner und Krämer, dass „hydratisirende Agentien, z. B. verdünnte Alkalien den Hydroazoresorufinäther (Weselsky's Hydrodiazoresorufin) zuerst in Azoresorufin, dann in Azoresorcin (Diazoresorcin) verwandeln, können wir nicht bestätigen. Wir haben nie beobachtet, dass alkalische Lösungen von Diazoresorufin in Diazoresorcin übergehen.

Einwirkung von Zinn und Salzsäure auf Diazoresorufin. Dieser Versuch wurde in der Hoffnung unternommen, dass es gelingen werde, das Diazoresorufin durch energische

Reduction in einfachere Bestandtheile zu zerlegen und dadurch Einblick in seine Constitution zu erlangen.

Kocht man Diazoresorcin oder Diazoresorufin mit Zinn und Salzsäure, so bildet sich zuerst salzsaures Hydrodiazoresorufin, welches beim Erkalten in Nadeln auskrystallisirt. Bei fortgesetztem Kochen kommt man aber schliesslich dahin, dass auch nach dem Erkalten Alles gelöst bleibt. Man verdünnt mit Wasser, fällt das Zinn mit Schwefelwasserstoff aus und kocht nach dem Abfiltriren im Kohlensäurestrome ein.

Beim Erkalten scheidet sich eine grünlichweisse Masse aus, welche aus mikroskopischen durchsichtigen Kügelchen besteht. Dieser Körper löst sich im Wasser sehr leicht auf, concentrirte Salzsäure fällt ihn unverändert aus. Exponirt man seine wässrig-ammoniakalische Lösung der Luft, so färbt sie sich sofort prachtvoll blau. Vollendet man die Oxydation durch Einblasen von Luft, so kann man hernach mit Salzsäure einen schwarzbraunen, amorphen Farbstoff ausfällen, welcher sich in Ammoniak und in concentrirter Schwefelsäure mit blauer Farbe löst und Seide purpurbraun färbt.

Aus den Mutterlaugen des grünlichen Reductionsproductes schieden sich beim weiteren Eindampfen neben neuen Partien desselben Körpers nur ganz geringe Mengen sehr feiner zerfliesslicher Nadeln aus, welche zur weiteren Untersuchung nicht hinreichten.

Eine glatte Spaltung des Diazoresorufins in einfachere Bestandtheile ist uns demnach nicht gelungen.

Verhalten gegen Kalilauge. Kocht man Diazoresorufin mit Kalilauge, so tritt selbst bei ziemlich starker Verdünnung (4—5 Theile Kalihydrat in 100 Theilen Wasser) sehr rasch eine Farbenveränderuug ein. Die prachtvoll zinnoberrothe Fluorescenz verschwindet und die Flüssigkeit wird dunkelblau. Beim Ansäuern scheidet sich ein Farbstoff aus, welcher dem bei der Reduction mit Zinn und Salzsäure und Reoxydation des Productes erhaltenen sehr ähnlich ist. Er ist vielleicht mit dem Resorcinblau identisch, welches Benedikt und Julius[1] beim Erhitzen von Resorcin mit salpeterigsaurem Kali erhalten haben.

[1] Monatshefte für Chemie. V., 534.

Auch das Diazoresorcin verändert seine Farbe beim Kochen mit verdünnter Kalilauge. Die Lösung wird zuerst intensiver blau, bei weiterem Kochen schmutzig blau und endlich nahezu farblos.

Acetyldiazoresorufin.

Krämer und Brunner erhielten Acetyldiazoresorufin beim Erhitzen von Diazoresorcin mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat. Sie beschreiben es als eine gelbbraune amorphe Masse, die aus keinem Lösungsmittel krystallisirt erhalten werden konnte. Sie haben offenbar ein ganz unreines Product in Händen gehabt.

Auch wir haben Diazoresorcin mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat behandelt. Die Masse wurde nach dem Kochen am Rückflusskühler in Wasser eingegossen, der Niederschlag gesammelt, getrocknet und mit Benzol ausgekocht. Es ging sehr viel Acetyldiazoresorufin in Lösung, während ein Rückstand hinterbleibt, der sich in Alkalien mit carmoisinrother Farbe ohne Fluorescenz löst.

Zur Darstellung von Acetyldiazoresorufin geht man jedoch am besten vom Diazoresorufin selbst aus, indem man 1 Theil desselben mit $^1/_2$ Theil Natriumacetat und 2 Theilen Essigsäureanhydrid kocht. Man giesst in Wasser ein und krystallisirt den Niederschlag aus absolutem Alkohol, Eisessig oder am besten aus Benzol um.

Das Acetyldiazoresorufin besteht aus orangefarbigen glänzenden Schuppen, welche unzersetzt schmelzen und beim vorsichtigen Erhitzen sublimiren. Diese Verbindung ist weit leichter löslich als das Diazoresorcin und Diazoresorufin, viel leichter umzukrystallisiren und zu reinigen. Sie kann daher sehr gut zur Controle der bisher giltigen Formeln der Resorcinfarbstoffe dienen.

Die Analyse ergab für drei Präparate verschiedener Bereitung, von denen das eine aus Alkohol, das zweite aus Benzol und das dritte aus Eisessig krystallisirt war, folgende Zahlen:

	I.	II.	III.
C.....	65·29	65·41	65·45
H	3·74	3·88	3·88
N	5·79	6·62	6·08

Diese Resultate stimmen mit Weselky's Resorufinformel nicht überein, der Stickstoff ist viel zu niedrig, der Wasserstoff zu hoch gefunden. Noch grösser ist jedoch die Differenz mit den von Brunner und Krämer gegebenen Zahlen und der daraus abgeleiteten Formel, wie aus folgender Zusammenstellung erhellt:

	Gefunden im Mittel	Berechnet für $C_{36}H_{16}(C_2H_3O)_2N_4O_9$ (Weselsky)	Berechnet für $C_{24}H_{14}(C_2H_3O)_2N_2O_7$ (Brunner u. Krämer)
C	65·38	65·39	63·63
H	3·83	3·00	3·78
N	6·49	7·63	5·30

Es unterliegt demnach kaum einem Zweifel, dass die Weselsky'schen Formeln der Resorcinfarbstoffe werden abgeändert werden müssen, wir wollen dies aber nur auf Grund eines ganz ausreichenden analytischen Materiales versuchen, welches uns heute noch nicht vollständig zur Verfügung steht.

Äther des Diazoresorufins.

Unter dem Namen Azoresorufindimethyläther beschreibt Krämer einen Körper, den man erhält, wenn man *p*-Nitrotoluol mit Resorcin und Schwefelsäure erhitzt. Derselbe entspricht einem Diazoresorufin, „in welchem 2 Atome Wasserstoff der beiden Hydroxylgruppen durch Methyl vertreten sind." Der Körper löst sich in Alkalien „mit purpurrother Farbe und herrlicher zinnoberrother Fluorescenz". Es ist nun an und für sich schon mehr als unwahrscheinlich, dass sich ein Äther, der keine freie Hydroxylgruppe enthält, in Alkalien löse, wir haben aber überdies die Unlöslichkeit der Äther der hieher gehörigen Farbstoffe speciell für den Diäthyläther des Diazoresorcins nachgewiesen.[1] Somit ist auch diese Reaction von Krämer irrig gedeutet worden.

Fluorescirendes Resorcinblau.

Unter diesem Namen ist von der Firma Bindschedler, Busch & Co. versuchsweise ein Farbstoff in den Handel gebracht worden, welcher ein Bromderivat des Diazoresorufins ist. Zu

[1] Monatshefte für Chemie. I., 889.

seiner Bereitung löst man sorgfältig gereinigtes Diazoresorufin in kohlensaurem Kali auf, fügt Brom hinzu und fällt den Farbstoff mit Salzsäure aus. Der Niederschlag wird gewaschen und in das Natron- oder Ammonsalz übergeführt.

Das „fluorescirende Blau" ist in der zehnprocentigen Paste des Handels in Form grünglänzender, sehr kleiner Nädelchen enthalten. Es löst sich sehr schwer im Wasser und in absolutem Alkohol, leichter in verdünntem Alkohol, aus welchem es in grösseren Krystallen erhalten werden kann. Die Lösungen sind blau mit prachtvoll rother Fluorescenz. Auch von concentrirter Schwefelsäure wird es mit blauer Farbe aufgenommen.

Aus sauren Bädern auf Seide oder Wolle gefärbt, gibt es blaue Töne mit lebhafter rother Fluorescenz. Die Färbungen sind vollständig säure-, licht- und luftecht.

Den freien Farbstoff kann man durch gelindes Erwärmen der käuflichen Paste mit starker Salzsäure erhalten oder man fällt eine Lösung von salzsaurem Hydrodiazoresorufin mit in Salzsäure gelöstem Brom. Nach dem Umkrystallisiren aus Toluol bildet er braune Nadeln, welche in Wasser unlöslich sind und sich in Alkohol nur wenig leichter lösen, wie seine Salze.

Die Analyse der freien Säure ergab:

	I.	II.
C.....	28·91	28·50
H	0·87	1·14
Br.....	59·28	—

Aus diesen Zahlen ergibt sich, dass der Farbstoff auf je 6 Atome Kohlenstoff 2 Atome Brom enthält.

Nicht fluorescirendes Blau.

Versetzt man eine verdünnte alkalische Lösung von Diazoresorcin (1 Molekül Diazoresorcin, 9 Moleküle Ätzkali) mit Bromwasser (12 Moleküle Brom), so erhält man eine dunkelpurpurne flockige Ausscheidung, welche man abfiltrirt und so lange wäscht, bis das Filtrat eine rein blaue, wenn auch nur schwache Färbung zeigt. Beim Umkrystallisiren aus verdünntem Weingeist erhält man schöne grüne Krystallnadeln, welche bei der Analyse folgende Zahlen gaben:

	I.	II.
Br	52·88	52·18
K	6·15	6·73
N	2·83.	

Die weingeistigen Lösungen dieses Farbstoffes fluoresciren nicht, sie sind rein blau, ebenso die Lösung in Schwefelsäure.

Beim Erwärmen mit Schwefelsäure und bei der Behandlung mit reducirenden Agentien geht er sehr leicht in das „fluorescirende Blau" über, geradeso, wie sich Diazoresorufin in Diazoresorcin verwandelt.

Auf Seide und Wolle gibt er ein sehr schönes, echtes und leichtbeständiges Blau, nur ist es sehr schwer zu vermeiden, dass sich beim Färben ein Theil des Farbstoffes zu fluorescirendem Blau reducire, wodurch der schöne grünblaue Ton in ein Röthlichblau übergeht. Auch nehmen damit gefärbte Fasern schon beim Dämpfen die Farbe und Fluorescenz des Diazoresorufinderivates an.

Wir setzen die Versuche über alle besprochenen Körper fort und hoffen, in nicht gar zu langer Zeit unsere Mittheilungen vervollständigen zu können.

Über den Gang der Lichtstrahlen durch Glasröhren, die mit Flüssigkeit gefüllt sind, und eine darauf sich gründende Methode, den Brechungsexponenten condensirter Gase zu bestimmen.

Von **J. Dechant**,
k. k. Professor an der Staatsoberrealschule im II. Bezirke in Wien.

(Mit 2 Holzschnitten.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 16. October 1884.)

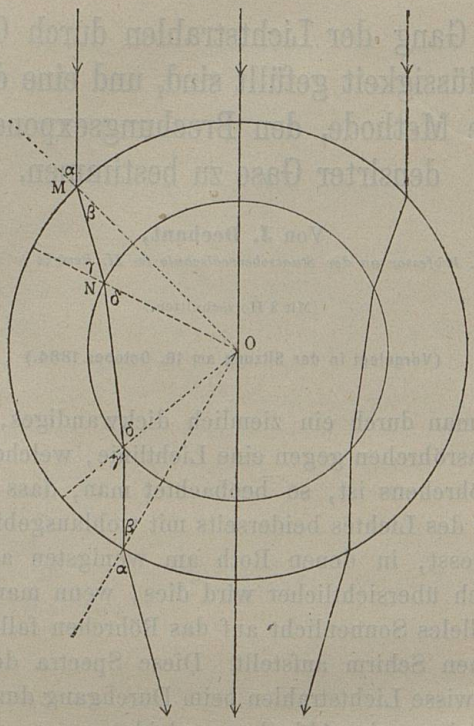
Blickt man durch ein ziemlich dickwandiges, mit Wasser gefülltes Glasröhrchen gegen eine Lichtlinie, welche parallel zur Axe des Röhrchens ist, so beobachtet man, dass die seitliche Ausbreitung des Lichtes beiderseits mit wohlausgebildeten Spectren abschliesst, in denen Roth am wenigsten abgelenkt erscheint. Noch übersichtlicher wird dies, wenn man durch eine Spalte paralleles Sonnenlicht auf das Röhrchen fallen lässt und dahinter einen Schirm aufstellt. Diese Spectra deuten darauf hin, dass gewisse Lichtstrahlen beim Durchgang durch das Röhrchen ein Maximum der Ablenkung erleiden.

Der Gang eines Lichtstrahles, der durch die Flüssigkeit hindurchdringt, ist nämlich folgendermassen characterisirt: Es sei in Fig. 1 durch die beiden concentrischen Kreise $OM = R$ und $ON = r$ ein Durchschnitt durch ein Glasröhrchen dargestellt. Der Lichtstrahl, der in M unter dem Winkel α auffällt, wird im Glase unter dem Winkel β gebrochen; er trifft dann die innere Röhrenwand in N unter dem Winkel γ und erleidet beim Übertritt in die Flüssigkeit abermals eine Brechung unter dem Winkel δ. Der weitere Weg des Strahles ist mit dem beschriebenen symmetrisch. Die halbe Ablenkung ist daher:

$$\frac{d}{2} = (\alpha - \beta) + (\gamma - \delta). \qquad 1)$$

Die Differenz $(\gamma - \delta)$ ist natürlich bei einer Brechung vom Lothe negativ.

Fig. 1.



Die Winkel α, β, γ, δ hängen durch folgende Gleichungen zusammen:

$$\frac{\sin\alpha}{\sin\beta} = n,$$ dem Brechungsexponenten des Glases;

$$\frac{\sin\beta}{\sin\gamma} = \frac{r}{R}$$ aus dem Dreiecke *MNO*;

$$\frac{\sin\gamma}{\sin\delta} = \frac{n'}{n}$$, wo n' den Brechungsexponenten der in der Röhre befindlichen Flüssigkeit bezüglich Luft bedeutet.

Die Maximumsbedingung aber lautet:

$$1 - \frac{d\beta}{d\alpha} + \frac{d\gamma}{d\alpha} - \frac{d\delta}{d\alpha} = 0.$$

Bestimmt man die Werthe dieser Differential-Quotienten aus den Gleichungen:

$$\sin\alpha = n\sin\beta = n\frac{r}{R}\sin\gamma = n'\frac{r}{R}\sin\delta \qquad 2)$$

so erhält man:

$$1 - \frac{\cos\alpha}{n\cos\beta} + \frac{\cos\alpha}{n\frac{r}{R}\cos\gamma} - \frac{\cos\alpha}{n'\frac{r}{R}\cos\delta} = 0, \text{ oder}$$

$$\frac{1}{\cos\alpha} - \frac{1}{n\cos\beta} + \frac{1}{n\frac{r}{R}\cos\gamma} - \frac{1}{n'\frac{r}{R}\cos\delta} = 0.$$

Multiplicirt man diese Gleichung mit $\sin\alpha$ und setzt wieder

$$\frac{\sin\alpha}{n} = \sin\beta,\ \frac{\sin\alpha}{n\frac{r}{R}} = \sin\gamma,\ \frac{\sin\alpha}{n'\frac{r}{R}} = \sin\delta,$$

so ergibt sich die einfachere Form:

$$\operatorname{tg}\alpha - \operatorname{tg}\beta + \operatorname{tg}\gamma - \operatorname{tg}\delta = 0. \qquad 3)$$

Eine analoge Gestalt wird die Maximumsbedingung jederzeit annehmen, so oft es sich um den Weg eines Lichtstrahles in concentrischen kugelförmigen Medien handelt, da das Verhältniss der Sinus je zweier Winkel constant ist. Man braucht also nur in dem Ausdruck für die Deviation statt der einzelnen Winkel ihre Tangenten zu nehmen und deren algebraische Summe gleich Null zu setzen. So ist z. B. für den Hauptregenbogen, wo

$$90 - \frac{d}{2} = 2\beta - \alpha = \beta + \beta - \alpha$$

ist, die Maximumsbedingung $2\operatorname{tg}\beta - \operatorname{tg}\alpha = 0$.

Durch Auflösung der vier Gleichungen 2) und 3) würde sich jener Winkel α ergeben, unter welchem die Strahlen auffallen müssten, um die grösste Ablenkung zu erfahren, und zugleich würde man daraus die Bedingungen ersehen können, wann diese Spectra überhaupt zu Stande kommen. Allein die Rechnung führt auf eine Gleichung von zu hohem Grade. Man kann aber schon durch einfache Discussion der Maximumsgleichung:

$$\operatorname{tg}\alpha + \operatorname{tg}\gamma = \operatorname{tg}\beta + \operatorname{tg}\delta$$

folgende zwei Bedingungen für das Zustandekommen einer maximalen Ablenkung oder das Entstehen eines Spectrums ableiten:

1. Weil tg α stets grösser als tg β ist, so muss tg γ kleiner als tg δ sein; die zweite Brechung muss also vom Lothe erfolgen, oder der Brechungsexponent der Flüssigkeit muss kleiner sein als der des Glases ($n' < n$).

2. Da auch tg γ immer grösser als tg β ist, so muss tg α kleiner als tg δ sein, mithin nach Gleichung 2)

$$n' \frac{r}{R} < 1 \quad \text{oder} \quad \frac{R}{r} > n';$$

das Verhältniss der Radien der Röhre muss grösser sein als der Brechungsexponent der Flüssigkeit.

Man kann sich von der Nothwendigkeit dieser zwei Bedingungen auch leicht experimentell durch passende Wahl der Röhrendurchmesser und des Brechungsexponenten der Flüssigkeit überzeugen. Da die Strahlen nach dem Austritte aus der Röhre convergiren, so wird daraus auch klar, dass das rechte Spectrum verschwindet, wenn man die linke Hälfte der Röhre bedeckt, und umgekehrt. Es mag hier auch noch erwähnt werden, dass sich auf der Innenseite der Spectra zahlreiche Interferenzstreifen mehr oder weniger regelmässig ausgebildet zeigen, namentlich wenn man homogenes Licht verwendet. Dieselben sind offenbar analog den secundären Bögen auf der Innenseite des Regenbogens und werden erzeugt durch Interferenz zweier Lichtbündel, welche unter verschiedenen Winkeln auffallen, aber dieselbe Deviation erleiden.

Wenn man die Grösse der maximalen Ablenkung d, den Brechungsexponenten der Glassorte des Röhrchens n und das Verhältniss der Radien der Röhre $\frac{R}{r}$ bestimmt, so enthalten die fünf Gleichungen 1) 2) und 3) fünf Unbekannte α, β, γ, δ und n', und die Elimination der vier ersten würde n' als Function von d, n und $\frac{R}{r}$ ergeben, wenn die Auflösung der Gleichungen möglich wäre. Allein man kann indirect auf folgendem Wege zum Ziele

gelangen: Man rechne sich für eine bestimmte Glasröhre, also für ein bestimmtes n und $\frac{R}{r}$ für verschiedene, beliebig gewählte Winkel α die dazugehörigen Werthe von β, γ, δ, d und n', was nach den Gleichungen:

$$\sin\beta = \frac{\sin\alpha}{n};\ \sin\gamma = \frac{\sin\alpha}{n}\cdot\frac{R}{r};\ \operatorname{tg}\delta = \operatorname{tg}\alpha + \operatorname{tg}\gamma - \operatorname{tg}\beta;$$

$$\frac{d}{2} = (\alpha - \beta) - (\delta - \gamma);\ n' = \frac{\sin\alpha \cdot \frac{R}{r}}{\sin\delta}$$

möglich ist. Wenn man die einander entsprechenden Werthe von d und n' in eine Tabelle einträgt oder als Abscissen und Ordinaten darstellt, so kann man dann für irgend ein beobachtetes d durch Interpoliren oder aus der erhaltenen Curve den dazu gehörigen Werth von n' entnehmen.

Dieser weitläufige und mühsame Weg kommt allerdings für eigentliche Flüssigkeiten nicht in Betracht, allein für condensirte Gase glaubte ich doch einen Versuch machen zu sollen, denselben zu betreten, da sich die Gase am bequemsten in Glasröhren verflüssigen lassen, und da andere Methoden zur Bestimmung ihrer Brechungsexponenten nicht immer anwendbar sind und überhaupt noch wenig angewendet wurden.

Ausser den allgemeinen Angaben Faraday's über das Brechungsvermögen der condensirten Gase,[1] sowie der Bestimmung des Brechungsexponenten des Cyans und der Flüssigkeitseinschlüsse in Mineralien durch Brewster mit Hilfe der totalen Reflexion[2] ist insbesondere aus neuerer Zeit ein Versuch Bleckrode's[3] zu erwähnen, der die condensirten Gase in planparallele, zusammengekittete Gefässe einschloss und mit dem Mikroskop nach der Methode des Duc de Chaulnes die Brechungsexponenten von Cyan, Kohlensäure und Ammoniak bestimmte, während bei anderen Substanzen die Lösung des Kittes das Gelingen der Versuche verhinderte.

---

[1] Beer, Einleitung in die höhere Optik, 1853, Tab. VI. S. 417.
[2] Pogg. Ann. Bd. 7, S. 469.
[3] Wied. Ann. Bd. 8, S. 400.

Die Bestimmung der drei zur Berechnung des Brechungsexponenten nach der angegebenen Methode nothwendigen Grössen n, d und $\frac{R}{r}$ wurde auf folgendem Wege ausgeführt:

1. Der Brechungsexponent der Glassorte des Röhrchens wurde nach der Minimumsmethode erhalten, nachdem an ein Röhrenstückchen zwei geneigte Ebenen angeschliffen worden waren. Diese Arbeit brauchte nur einmal ausgeführt zu werden, da bei allen folgenden Versuchen Stücke derselben längeren Glasröhre verwendet wurden. Es ergab sich für Natriumlicht $n = 1 \cdot 5139$.

2. Die Bestimmung der Deviation kann man in der Weise vornehmen, dass man das mit Flüssigkeit gefüllte Röhrchen vertical in der Mitte des Tischchens eines Spectrometers aufstellt und links und rechts die Stellungen des Fernrohrs abliest, welche den beiden Spectren entsprechen. Die Differenz beider Ablesungen gibt die doppelte Deviation. Dabei fällt einem sofort auf, dass bei einer Drehung des Glasröhrchens die Ablenkung sich merklich, oft um einige Grade ändert. Es rührt dies offenbar daher, dass die Röhren nicht concentrisch sind, mithin das Verhältniss der Radien an verschiedenen Stellen verschieden ist. Durch Beobachtung der Ablenkung in sechs verschiedenen Stellungen gelangt man aber bereits zu einer mittleren Ablenkung, die von der durch mehrere, etwa zwölf Stellungen gewonnenen nicht mehr wesentlich abweicht. Hiebei wurde folgendermassen operirt: Zuerst wurde das Fernrohr auf die Spalte und die Nonien der mit dem Tischchen fest verbundenen Scheibe auf einen bestimmten Theilstrich des Theilkreises, etwa auf Null eingestellt. Nachdem hierauf die Ablenkungen der Spectren links und rechts beobachtet waren, kehrte man mit dem Fernrohr zur Anfangsstellung zurück und drehte dann den inneren Kreis um 60° weiter. Auf diese Weise konnte man behufs Controlversuche und namentlich, um den Einfluss der Temperatur besser bemessen zu können, stets an den nämlichen Stellen der Glasröhre Beobachtungen anstellen.

3. Die so erhaltene mittlere Ablenkung entspricht dem mittleren Verhältnisse der Radien der Röhre, das bestimmt werden kann, indem man jenes Stück der Glasröhre, durch welches bei der Beobachtung das Licht hindurchging, heraus-

schnitt, an beiden Enden eben schliff und seinen Auftrieb (a') in einer Flüssigkeit (Wasser) bestimmte.

$$a' = (R^2 - r^2)\pi ls$$

l bedeutet die Länge der Röhre und s das specifische Gewicht der Flüssigkeit. Hierauf wurden die Enden mit Siegellack verklebt und wieder geebnet. Der nunmehrige Auftrieb ist

$$a = R^2\pi ls$$

Daraus ist

$$a - a' = r^2\pi ls \text{ und } \frac{R}{r} = \sqrt{\frac{a}{a-a'}}$$

Indem ich nun zunächst den Brechungsexponenten des Wassers nach dieser Methode bestimmte, überzeugte ich mich, dass dieselbe Resultate zu liefern im Stande ist, die um weniger als 0·001 fehlerhaft sind. Hierauf ging ich an die Bestimmung der Brechungsexponenten einiger Gase, die sich leicht ohne Compressionsapparat in Glasröhren verdichten lassen. Die hiebei verwendeten Röhren hatten einen äusseren Durchmesser von etwas mehr als 6 mm und einen inneren von beiläufig 4 mm.

I. Schweflige Säure. — Dieselbe wurde durch Erwärmen von Kupferspähnen und Schwefelsäure dargestellt. Nachdem das Gas durch Hindurchleiten durch zwei Schwefelsäureflaschen getrocknet worden war, wurde es durch eine fein ausgezogene, rechtwinklig gebogene Glasröhre auf den Boden eines unten zugeschmolzenen Röhrenstückes geleitet, das in einer Kältemischung steckte. Sobald die Röhre 2 cm hoch mit Flüssigkeit gefüllt war, wurde sie am andern Ende vor dem Gebläse zugeschmolzen.

Es zeigte sich bei den Beobachtungen, dass die Temperatur von sehr wesentlichem Einflusse ist, indem eine geringe Steigerung derselben eine namhafte Verminderung der Deviation hervorruft. Es wurden daher durch Bedecken der Röhre mit einem Papierschirme alle unnöthigen Strahlungen hintangehalten und nach jeder Beobachtung ein daneben stehendes Thermometer abgelesen. Wenn auch der Stand des letzteren nahezu unverändert blieb, so zeigte sich doch in der Regel bei der Rückkehr zur

Anfangsstellung eine kleine Verminderung der Ablenkung, indem die Bestrahlung durch die als Lichtquelle dienende Natriumflamme oder Kerzenflamme während der Beobachtung eine kleine Temperaturerhöhung hervorrief. Die folgenden Angaben mögen daher einer um ein Weniges höheren Temperatur entsprechen.

Für schweflige Säure wurden nun bei Natriumlicht vier Beobachtungsreihen zu verschiedenen Tageszeiten und an verschiedenen Tagen gemacht, um einigermassen den Einfluss der Temperatur kennen zu lernen:

$t =$	$2d =$
19·6° C.	35° 44′ 20″
21·45	35 16 35
23·0	34 53 35
25·57	34 15 0

Daraus ergibt sich für eine Temperatursteigerung von 1° C. eine Abnahme der doppelten mittleren Deviation von 15′. Reducirt man darnach diese vier Beobachtungen auf 20° C., so erhält man im Mittel für $d = 17° 49′ 13″$. Die Bestimmung des Verhältnisses der Radien ergab: $\frac{R}{r} = 1·552$.

Aus diesem Werthe und dem oben für den Brechungsexponenten der Glasröhre gefundenen wurden die zu verschiedenen Einfallswinkeln gehörigen Deviationen und Brechungsexponenten gerechnet, die hier einmal angeführt werden mögen, um darnach die Empfindlichkeit der Methode beurtheilen zu können.

$\alpha = 48°$	$d = 16° 42′ 12″$	$n′ = 1·3334$
$\alpha = 49$	$d = 17\ 45\ 56$	$n′ = 1·3404$
$\alpha = 50$	$d = 18\ 52\ 26$	$n′ = 1·3475$

Das Anwachsen erfolgt innerhalb dieser Grenzen ziemlich gleichförmig, so dass man hieraus für

$$d = 17° 49′ 13″ \qquad n′ = 1·340_7$$

als Brechungsexponent der schwefligen Säure bei 20° C. für Natriumlicht ableiten kann.

Faraday macht die allgemeine Angabe: Schweflige Säure bricht das Licht wie Wasser. Aus dem Obigen ergibt sich auch,

dass einer Temperatursteigerung von 1° C. in der Nähe von 20° eine Abnahme der Deviation um 0·00080 entspricht.

II. Cyan. — Dieses Gas wurde nach Faraday's Methode aus Quecksilbercyanid dargestellt, das im längeren Schenkel einer gebogenen Glasröhre erwärmt wurde, während der kürzere abgekühlt wurde. Die erhaltene Menge von Flüssigkeit war nur gering. Überdies wurde der durch das Zuschmelzen unregelmässig gewordene Theil der Röhre mit Papier verklebt, so dass die zur Beobachtung verwendete Flüssigkeit eine Höhe von kaum 4 mm hatte, und mithin das Spectrum bei Anwendung einer Natriumflamme zu lichtschwach war. Es wurde daher in diesem Falle Kerzenlicht verwendet und beim Messen der Deviation auf die gelbe Partie des Spectrums eingestellt.

Aus zwei Beobachtungsreihen

$t = 19{\cdot}81°$	$2d = 30°\ 44'\ 30''$
$t = 21{\cdot}48$	$2d = 30\ \ 20\ \ 42$

wurde für 20° C. eine Deviation $d = 15°\ 20'\ 51''$ erhalten, woraus sich für $\frac{R}{r} = 1{\cdot}533$ als Brechungsexponent des flüssigen Cyans für Gelb $n' = \mathbf{1{\cdot}318}_7$ ergab. Einer Temperatursteigerung um 1° C. entspricht beiläufig eine Abnahme des Brechungsexponenten um 0·00085. Reducirt man darnach die Angabe Bleckrode's, der bei 13° C. 1·320 erhält, auf 20°, so ergibt sich 1·314. Brewster gibt ohne nähere Bestimmung 1·316 an.

III. Schwefelwasserstoff. — Derselbe wurde in flüssiger Form dadurch erhalten, dass Wasserstoffpersulfid in einer geraden zugeschmolzenen Röhre der Zersetzung überlassen wurde. Der Temperatureinfluss war hier ein noch auffälligerer als bei den früheren Substanzen.

Es wurde erhalten für

$t = 19{\cdot}23°$	$2d = 51°\ 50'\ \ 0''$
$t = 20{\cdot}16$	$2d = 51\ \ 26\ \ 10$
$t = 25{\cdot}05$	$2d = 49\ \ \ 6\ \ \ 5.$

Im Mittel ergibt sich hieraus eine Abnahme der doppelten Deviation um 26·9′ bei einem Grad Temperaturzunahme.

Bei 20° C. kann daher als mittlere Deviation 25° 43′ 37″ angenommen werden, woraus sich für $\frac{R}{r} = 1 \cdot 5148$ der Brechungsexponent des flüssigen Schwefelwasserstoffes für Natriumlicht zu $\mathbf{1 \cdot 374_2}$ berechnet. Derselbe ändert sich für 1° C. um circa 0·00114. Nach Faraday bricht Schwefelwasserstoff das Licht etwas stärker als Wasser.

IV. Chlor. — Dieses Gas wurde nach einem von Niemann [1] angegebenen Verfahren condensirt, indem in einer geraden, circa 12 cm langen Röhre kleine Stückchen Braunstein und rauchende Salzsäure eingeschlossen wurden. Nach einiger Zeit zeigte sich obenauf eine 2 mm hohe Schichte einer gelben Flüssigkeit. Bei den Messungen wurde hier wieder der grösseren Lichtstärke wegen Kerzenlicht verwendet; auch war die andere Flüssigkeit mit Papier verdeckt, um nicht durch das Spectrum derselben gestört zu werden.

Die Beobachtungen ergaben:

$t = 18 \cdot 72°$	$2d = 45° 55'$
19·91	45 32
20·68	45 15
21·22	45 4

und im Mittel für 20° C. $d = 22° 44' 36''$. Die Rechnung liefert für $\frac{R}{r} = 1 \cdot 606$ $n' = \mathbf{1 \cdot 385_2}$ als Brechungsexponenten des flüssigen Chlors für gelbe Strahlen. Derselbe nimmt bei 1° Erwärmung um 0·00098 ab. Dieses Resultat stimmt nicht mit Faraday's Bemerkung, dass diese Substanz das Licht weniger als Wasser breche.

Zur Controle wurde noch mit jedem der hier verwendeten Röhrenstücke der Brechungsexponent des Wassers bestimmt, wodurch Werthe erhalten wurden, die zwischen 1·333 und 1·334 lagen.

Diese Methode ist nach den anfangs abgeleiteten Bedingungen nur verwendbar, wenn der Brechungsexponent der Flüssigkeit kleiner ist als der des Glases. Allein man kann auch den

[1] Liebig's Handwörterb. d. Chemie. II. Bd., II. Abth. S. 1079, 1859.

Brechungsexponenten von Flüssigkeiten, welche in Röhren eingeschlossen sind, falls er grösser als der des Glases ist, bestimmen, indem man jene Spectra benützt, die nach Art des Hauptregenbogens zu Stande kommen. Es gibt deren zwei:

1. Jenes Spectrum, das durch Lichtstrahlen erzeugt wird, welche nach dem Durchgang durch die Flüssigkeit an der Grenze von Flüssigkeit und Glas reflectirt werden. Ihre halbe Deviation ist

$$\frac{d_1}{2} = (\alpha - \beta) + (\gamma - \delta) + (90 - \delta),$$

wo α, β, γ, δ dieselben Winkel wie in Fig. 1 bedeuten, und die Maximumsbedingung lautet nach der oben gemachten Bemerkung:

$$\operatorname{tg}\alpha - \operatorname{tg}\beta + \operatorname{tg}\gamma - 2\operatorname{tg}\delta = 0.$$

2. Jenes Spectrum, das durch Strahlen zu Stande kommt, die an der Grenze von Glas und Luft reflektirt werden und mithin eine Ablenkung erfahren:

$$\frac{d_2}{2} = (\alpha - \beta) + 2(\gamma - \delta) + (90 - \beta).$$

Für diese lautet die Bedingung zum Entstehen des Spectrums:

$$\operatorname{tg}\alpha - 2\operatorname{tg}\beta + 2\operatorname{tg}\gamma - 2\operatorname{tg}\delta = 0.$$

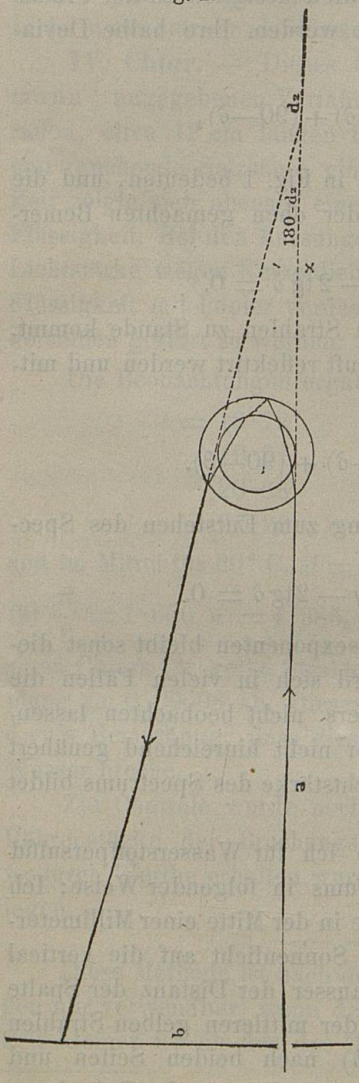
Die Berechnung des Brechungsexponenten bleibt sonst dieselbe wie früher; aber leider wird sich in vielen Fällen die Deviation mittelst des Spectrometers nicht beobachten lassen, indem das Fernrohr dem Collimator nicht hinreichend genähert werden kann. Auch die geringe Lichtstärke des Spectrums bildet bei grossem α oft ein Hinderniss.

Annäherungsweise bestimmte ich für Wasserstoffpersulfid die Deviation des zweiten Spectrums in folgender Weise: Ich liess durch eine Spalte (Fig. 2), die in der Mitte einer Millimetertheilung angebracht war, directes Sonnenlicht auf die vertical gestellte Röhre fallen und mass ausser der Distanz der Spalte von der Röhre (a) die Entfernung der mittleren gelben Strahlen des Spectrums von der Spalte (b) nach beiden Seiten und wieder bei vier um 90° verschiedenen Stellungen des Röhrchens.

Heisst nun die Entfernung des Schnittpunktes der einfallenden und reflectirten Strahlen von dem Röhrchen x, so ist

$$\operatorname{tg}(180-d_2) = \frac{b}{a+x}.$$

Fig. 2.



Führt man dieselben Messungen in einer anderen Distanz a' aus, so ist auch

$$\operatorname{tg}(180-d_2) = \frac{b'}{a'+x}.$$

Aus diesen beiden Gleichungen kann man x und mithin auch d_2 bestimmen. Für den aus den Beobachtungen abgeleiteten Werth $d_2 = 163°\,19'$ und für

$\frac{R}{r} = 1{\cdot}527$ ergab sich $n' = 1{\cdot}546$

als Brechungsexponent des Wasserstoffpersulfids für die gelben Strahlen.

Über Oxyphosphinsäuren.

I. Abhandlung.

Von Dr. **Wilhelm Fossek.**

(Aus dem Universitäts-Laboratorium des Prof. A. Lieben.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 6. November 1884.)

In einer vorläufigen Notiz im Maihefte dieses Jahrganges der Monatshefte für Chemie habe ich die Mittheilung gemacht, dass den Aldehyden die Eigenschaft zukommt mit Phosphortrichlorid ölige Producte zu geben, welche beim Behandeln mit Wasser unter Bildung phosphorhältiger organischer Säuren zersetzt werden.

Im Verlaufe der weiteren Untersuchungen, die ich hiermit vorlege, haben sich die erwähnten Säuren als Verbindungen erwiesen, welche den Phosphinsäuren, wie sie A. W. Hofmann[1] durch Oxydation der Phosphine mittelst Salpetersäure erhielt, sehr nahestehen. Um ein Atom Sauerstoff im Molekül reicher stehen sie zu diesen im Verhältniss von Oxysäuren; ich nenne sie darum Oxyphosphinsäuren.

Darstellung.

Die Darstellung der Oxyphosphinsäuren ist sehr einfach und geschieht rationell auf folgende Weise: In (4 Mol.) Aldehyd wird anfangs tropfenweise, später rascher unter Umschwenken des Kolbens und guter Kühlung (1 Mol.) Phosphortrichlorid einfliessen gelassen. Die beiden Flüssigkeiten mischen sich unter starkem Erwärmen und es resultirt ein dickflüssiges Öl, welches, wenn die Kühlung beim Vermischen wenig ausgiebig war, gelb oder braun, bei guter Kühlung aber farblos erscheint.

Dieses ölige Zwischenproduct, aus welchem durch Behandeln mit Wasser die Oxyphosphinsäuren hervorgehen, ist äusserst

---

1 Berichte d. d. chem. Ges. 5. 104 und 6. 303.

labiler Natur. Schon nach wenigen Stunden beginnt unter Braunfärbung, Verdickung und Salzsäureabspaltung seine Zersetzung. Durch keinerlei Mittel konnte ich es erreichen, zu einer annähernden Kenntniss seiner Zusammensetzung zu gelangen. An der Luft raucht es stark und mit wenig Wasser versetzt, reagirt es unter explosionsartigem Ausstossen von Salzsäure und grosser Erhitzung. Mit viel kaltem Wasser versetzt, ist die Reaction minder heftig. In die circa 20fache Menge Wasser eingegossen, sinkt das Öl vorerst unter, bald aber löst es sich unter Erwärmen und es entstehen zwei Schichten — eine wässerige und eine auf dieser schwimmende, meist gefärbte, ölige.

Die obere ölige Schichte besteht aus Aldehyd, in welchem eine kleine Menge eines mit Wasserdampf schwerer flüchtigen Öles, welches weder Phosphor noch Chlor enthält und wohl ein Condensationsproduct sein dürfte, gelöst ist. Sie wird durch Abheben und Filtration durch ein nasses Filter von der wässerigen Flüssigkeit getrennt und beträgt nahezu zwei Dritttheile der in Verwendung genommenen Aldehydmenge.

Dass der Aldehyd, der auf diese Weise wieder zurückgewonnen wird, in dem ersterwähnten öligen Zwischenproduct nicht schon frei als solcher vorhanden, sondern darin gebunden war und erst durch die Einwirkung des Wassers aus seiner Bindung frei wurde, geht daraus hervor, dass dieselbe Abscheidung auch bei einem Producte statt hat, welches sich durch einige Tage im evacuirten Raum befand, während Kohlensäureblasen dasselbe durchströmten. Nur beigemengter Aldehyd würde auf diese Weise gewiss entfernt worden sein.

Die wässerige Lösung enthält die dem angewandten Aldehyd entsprechende Oxyphosphinsäure sowie Salzsäure, welche — wie schon früher erwähnt — in grosser Menge bei der Zersetzung des Zwischenproductes durch Wasser frei wird, in Lösung. Beim Eindampfen auf dem Wasserbade bleibt, wenn die Trennung von der oberen Schichte sorgfältig geschah, die Oxyphosphinsäure als weisser krystallinischer Kuchen zurück.

Es ist wesentlich, auf eine möglichst vollständige Abscheidung der Aldehydschichte von der wässerigen Lösung zu achten, da sonst durch die in der Wärme vor sich gehende Einwirkung der Salzsäure auf die obere (Aldehyd-) Schichte Harze entstehen, die

sich in der unteren Schichte theilweise lösen und nach dem Eindampfen der Lösung der ausgeschiedenen Krystallmasse hartnäckig anhaften.

Die Ausbeute an solcher roher Oxyphosphinsäure beträgt 80% von der theoretisch (auf 1 PCl_3 1 Aldehyd) zu erwartenden Menge.

Die Oxyphosphinsäuren, durch Eindampfen der wässerigen Lösung gewonnen, sind von deutlich krystallinischem, wallratähnlichen Aussehen und an der Luft vollkommen beständig. Sie lösen sich in Ammoniak, Kalilauge, Wasser, Äther, Alkohol und Eisessig, sind fast unlöslich in Benzol und Chloroform. Die wässerige Lösung besitzt einen angenehmen, rein sauren Geschmack und röthet blauen Lakmus intensiv. In der Hitze und mit Wasserdampf sind diese Säuren nicht flüchtig. Gegen ammoniakalische Silberlösung und Fehling'sche Lösung üben sie auch in der Wärme keine reducirende Wirkung.

Das weitere chemische Verhalten, insoferne es einen Schluss auf die Constitution dieser Säuren erlaubt, bringe ich anschliessend in den Versuchen, welche ich mit einzelnen Gliedern dieser neuen Säurereihe vornahm.

Oxyisoamylphosphinsäure.

Zur weiteren Untersuchung der Oxyphosphinsäuren verwendete ich zum grössten Theil die Oxyisoamylphosphinsäure, die ich auf die angegebene Weise aus Valeraldehyd und Phosphortrichlorid darstellte.

Durch Eindampfen der wässerigen Lösung erhielt ich sie als perlmutterglänzende, sich fettig anfühlende Schuppen vom Aussehen des Wallrats; durch langsames Verdunstenlassen der alkoholisch wässerigen Lösung krystallisirte sie in schönen messbaren Formen.

Herr Hofrath Prof. von Zepharovich hatte die grosse Güte, dieselben krystallographisch zu untersuchen. Die mitgetheilten Daten, für welche ich an dieser Stelle meinen verbindlichsten Dank ausspreche, lasse ich anschliessend folgen:

Die dem monosymmetrischen System angehörigen sechsseitigen sehr dünnen Täfelchen oder Schüppchen mit vier ebenen Winkeln von 119° 1′ und zwei von 121° 58′ können als Combi-

nationen (001) 0 *P.* (110) ∞ *P.* ($\bar{1}01$) *P* ∞ gedeutet werden. Der Normal-Winkel (001 : $\bar{1}01$) ist annähernd 78° 41′, während (001 : 110) = 82° 49′ (80½° — 85°) nur durch unsichere Schimmermessungen der bogenförmig gekrümmten und gewölbten (110) bestimmt werden konnte.

Die Auslöschungen erfolgen auf (001) parallel zur Kante mit ($\bar{1}01$) und unter 28° zur Kante mit (110). Durch (001) sieht man eine optische Axe sehr stark seitlich gegen (110) hin austreten; bei gelbem Lichte wurde im Mohnöl diese Axe gegen die Normale auf (001) unter circa 52° geneigt beobachtet.

Der Schmelzpunkt dieser Säure liegt bei 183—184°.

Die Elementaranalyse gab folgende Resultate:

I. 0·2813 Grm. Substanz lieferten 0.1986 Grm. H_2O und 0·3686 Grm. CO_2.

II. 0·4301 Grm. Substanz lieferten 0·2890 Grm. $Mg_2P_2O_7$.

III. 0·4090 Grm. „ „ 0·2720 Grm. $Mg_2P_2O_7$.

Dem entsprechend sind in 100 Theilen

	Gefunden			Berechnet
	I	II	III	für $C_5H_{13}PO_4$
C =	35·71	—	—	35·71
H =	7·73	—	—	7·83
P =	—	18·74	18·62	18·57

Die Zusammensetzung entspricht demnach einer empirischen Formel, welche additionell die Elemente $H_3PO_3 + C_5H_{10}O = C_5H_{13}PO_4$ enthält.

Die Verbrennung zur Bestimmung des Kohlenstoff- und Wasserstoffgehaltes I geschah mit chromsaurem Blei.

Die Oxydation der Substanz zur Phosphorbestimmung II wurde durch mehrstündiges Erhitzen mit rauchender Salpetersäure im zugeschmolzenen Rohr auf 160—170°, die Bestimmung III durch Schmelzen mit Kaliumhydroxyd vorgenommen.

Bei der Oxydation der Substanz mit rauchender Salpetersäure verdient die Beobachtung Erwähnung, dass sich dieselbe gegen Salpetersäure wie auch Königswasser äusserst resistent verhält. Ein Auflösen der Oxyisoamylphosphinsäure in concentrirter rother Salpetersäure oder Königswasser und Abdampfen der Lösung am Wasserbade führt lange nicht zum Ziele. Auch

REGISTER.

REGISTER.

Autoren-Register.

A.

Andreasch, Rudolf: Zur Kenntniss des Allylharnstoffs. (I. Abhandlung.) 33.
Auer v. Welsbach, Carl: Über die Erden des Gadolinits von Ytterby. (II. Abhandlung). 1.
— Über die seltenen Erden. 508.

B.

Barth, L. und M. **Kretschy:** Bemerkungen über das Picrotoxin. 65.
— und J. **Schreder:** Über die aus Hydrochinon in der Natronschmelze entstehenden Körper. 589.
Benedikt, R. und C. **Hazura:** Über das Morin. 63.
— — Über das Morin. (I.) 165.
— — Über das Morin. (II.) 667.
— und Paul **Julius:** Über Diresorcin und Diresorcinphtaleïn. 177.
— — Über ein neues Resorcinblau. 534.
— und P. **Weselsky:** S. Weselsky und Benedikt.
Berger, Franz: Über die Darstellung des Phenylcyanamids. 217.
— Über die Einwirkung von Acetamid auf Phenylcyanamid. 451.
Brezina, A.: Kryst. Best. des Oxyhydrochinons. 592.
— Kryst. Best. der salzsauren Tetrahydrocinchoninsäure. 645—646.
— Kryst. Best. der salzsauren Homohydrocinchoninsäure. 649.
— Kryst. Best. der Jodmethylverbindung der Homohydrocinchoninsäure. 650.

D.

Dechant, J.: Über den Gang der Lichtstrahlen durch Glasröhren, die mit Flüssigkeit gefüllt sind und eine darauf sich gründende Methode, den Brechungsexponenten condensirter Gase zu bestimmen. 615.

F.

Fiala, Franz: Über einige gemischte Äther des Hydrochinons. 232.
Fischer, Otto, W.: Zur Kenntniss der Dichinolyle. 417.
— Über zwei organische Zinnverbindungen. 426.
— und Zd. H. **Skraup,** siehe Skraup und Fischer.

Fossek, Wilhelm: Synthese zweiwerthiger Alkohole durch Einwirkung von alkoholischem Kali auf Gemenge von Aldehyden. (Vorläufige Mittheilung.) 119.
— Einwirkung von Phosphortrichlorid auf Aldehyde. (Vorläufige Mittheilung.) 121.
— Über Oxyphosphinsäuren. (I. Abhandlung.) 627.

H.

Habermann, J.: Über den Diäthylalizarinäther. 228.
— Über Acetonhydrochinon. 329.
— Über einige basische Salze. 432.
— und M. **Hönig:** Über die Einwirkung von Kupferoxydhydrat auf einige Zuckerarten. (II. Abhandlung.) 208.
Haitinger, L. und Ad. **Lieben:** Untersuchungen über Chelidonsäure. 339.
Hazura, Carl und Paul **Julius:** Über Resorcinäther. 188-
— und Rudolf **Benedikt,** siehe Benedikt und Hazura.
— und H. **Weidel,** siehe Weidel und Hazura.
Herth Robert: Untersuchungen über die Hemialbumose oder das Propepton. 266.
Herzig, J.: Studien über Quercetin und seine Derivate. (I. Abhandlung.) 72.
Hönig M. u. J. **Habermann,** siehe Habermann und Hönig.

J.

Janovsky, J. V.: Über directe Substitutionsproducte des Azobenzols und ein asymetrisches Triamidobenzol. 155.
Julius, Paul: Über eine neue Reaction des Benzidins. 193.
— und Rudolf **Benedikt,** siehe Benedikt und Julius.
— und Carl **Hazura,** siehe Hazura und Julius.

K.

Kachler, J. und F. V. **Spitzer:** Über Jackson und Menke's Methode der Bereitung des Borneols aus Campher. 50.
— — Über Camphoronsäure. (Vorläufige Mittheilung.) 415.
Kretschy, M. Untersuchungen über Kynurensäure. (II. Abhandlung.) 16.
— und L. **Barth,** siehe Barth und Kretschy.

L.

v. **Lang,** V.: Kryst. Best. der (normalen) Pimelinsäure 359.
Latschenberger, J.: Der Nachweis und die Bestimmung des Ammoniaks in thierischen Flüssigkeiten. 129.
Lepéz Carl und Carl **Zulkowsky,** siehe Zulkowsky und Lepéz.